

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-161313

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/033  
G03F 7/38  
H01L 21/027

(21)Application number : 08-320105

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : TAKECHI SATOSHI  
KODACHI AKIKO

## (54) RESIST MATERIAL AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type resist material having high sensitivity of  $\leq 5\text{mJ/cm}^2$  required by ArF lithography and capable of ensuring stable patternability.

SOLUTION: This resist material contains an acid sensitive compd. and an acid generating agent which generates an acid when exposed with radiation. The acid sensitive compd. contains structural units each having a protected alkali-soluble group contg. a part contg. an alicyclic hydrocarbon group with  $-\text{CH}_2-\text{R}$  (R is methyl, ethyl, propyl or isopropyl) bonded to C of the hydrocarbon group and the alkali-soluble group is released by the generated acid and makes the acid sensitive compd. alkali-soluble.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3380128

[Date of registration] 13.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-05804

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.04.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alicyclic-hydrocarbon radical content part with which it is expressed by the degree type (I):

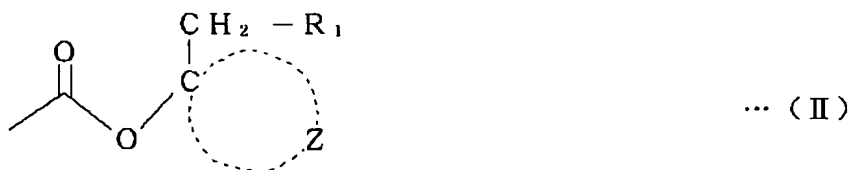
[Formula 1]



(In an upper type, R1 expresses a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or an isopropyl group. Z) it is the need completing an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication -- two or more -- the atom of an individual -- expressing -- with an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the protected alkali fusibility radical, and said alkali fusibility radical \*\*\*\*s [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility The chemistry magnification mold resist ingredient characterized by coming to contain the acid generator which generates an acid by radiation exposure.

[Claim 2] The resist ingredient according to claim 1 characterized by being the member chosen from the group which said alkali fusibility radical becomes from a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group.

[Claim 3] The carboxylic-acid radical as which said protected alkali fusibility radical is expressed by the degree type (II): [Formula 2]



It is the resist ingredient according to claim 1 or 2 characterized by being (respectively the same [ the inside of a formula, R1, and Z ] as said definition).

[Claim 4] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-3 to which the alicyclic hydrocarbon radical contained in said protected alkali fusibility radical is characterized by having two or more ring structures, or having the condensed ring.

[Claim 5] Said alicyclic hydrocarbon radical The following group: (1) adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene And it is characterized by being 1 member chosen from the derivative (5) tricyclo [5.2.1.02, 6] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative. A resist ingredient according to claim 4.

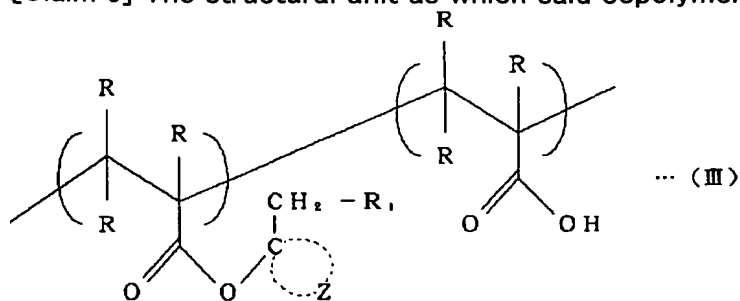
[Claim 6] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-5 characterized by being the polymer or copolymer which said acid sensitivity compound repeats said structural unit, and contains as a unit.

[Claim 7] The resist ingredient according to claim 6 characterized by being the member chosen from the group which the repeat unit of said polymer or a copolymer becomes from acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative.

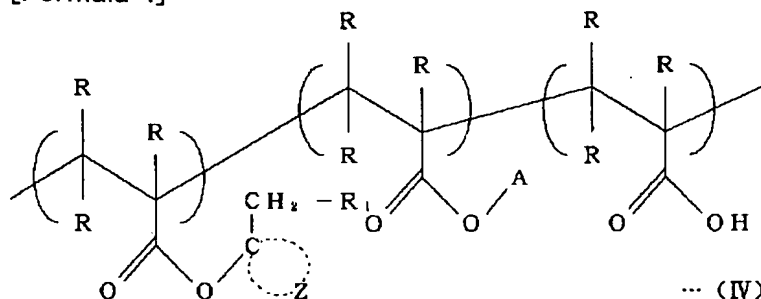
[Claim 8] the resist ingredient according to claim 6 with which it is the copolymer which said acid sensitivity compound repeats said structural unit, and contains as a unit, and the remaining repeat units of this copolymer are characterized by including the repeat unit which has the alkali fusibility radical from which it can be desorbed with the acid produced from the repeat unit which has an alkali fusibility radical in a side chain, and (or) said acid

generator, and by which the addition was protected in a side chain.

[Claim 9] The structural unit as which said copolymer is expressed by a degree type (III) or (IV): [Formula 3]



[Formula 4]



It is the resist ingredient according to claim 8 characterized by including (you may differ, R expresses the same or the alkyl group which has hydrogen, a halogen, or 1-4 carbon atoms, and A expresses the protective group from which it can be desorbed with an acid, and R1 and Z are the same as said definition respectively in an upper type).

[Claim 10] A resist ingredient given in any 1 term of claims 1-5 which said acid sensitivity compound is a non-polymerization compound, and is characterized by the polymer or copolymer of alkali fusibility being used together by this compound.

[Claim 11] the formation approach of the resist pattern characterize by come to contain develop the latent image which applied the chemistry magnification mold resist ingredient given in any 1 term of claims 1-10 on the processed substrate , and exposed the resist film on said processed substrate alternatively in the radiation with which generating of the acid from said acid generator can be cause , and be formed in said exposure process after the postbake of the resist film after exposure .

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] When this invention is described in more detail about a resist ingredient, it relates to high definition, high sensitivity, and the chemistry magnification mold resist ingredient that has the outstanding dry etching resistance. This invention relates to the formation approach of the resist pattern which used the new resist ingredient to apply again. Since the \*\*\*\*\* high sensitivity required of ArF lithography and the stable patterning property can be done so, especially the resist ingredient by this invention can be used in favor of manufacture of semiconductor devices, such as a semiconductor integrated circuit.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, integration progresses, as for the semiconductor integrated circuit, LSI and VLSI are put in practical use, and with this, the minimum pattern of an integrated circuit reaches a submicron field, and is in the inclination further made detailed. Use of the lithography technique of obtaining a desired pattern is indispensable by covering with a resist a processed substrate [ in which the thin film was formed ] top in formation of a detailed pattern, developing negatives, after performing selection exposure and forming the latent image of a desired pattern, making a resist pattern, performing dry etching by making this into a mask, and removing a resist after that. And it is g line (wavelength of 436nm) as a source of exposure used for this lithography. Although the ultraviolet-rays light of i line (wavelength of 365nm) is used, far-ultraviolet-rays light with more short wavelength, vacuum-ultraviolet light, an electron ray, an X-ray, etc. are used as the light source with detailed-izing of a pattern. Recently, excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm, ArF laser with a wavelength of 193nm) especially attracts attention as the light source, and it is expected that it is effective in formation of a detailed pattern. In addition, on this application specifications, when the word "radiation" Becoming is used, the light from these various light sources, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum-ultraviolet light, an electron ray (EB), an X-ray, various laser beams, etc. shall be meant.

[0003] In order to form a submicron pattern using the exposure light of the far-ultraviolet and the vacuum-ultraviolet field which is short wavelength more, it is required for the resist used to be excellent in transparency in the wavelength of exposure light, and having sufficient dry etching resistance further again is called for. As such a resist, this invention persons invented the radiation sensitive material characterized by consisting of the polymer or copolymer of the acrylic ester which has an adamantane frame, or alpha permutation acrylic ester for example, in the ester section, and already did patent application to it (please refer to JP,4-39665,A).

[0004] However, a resist which was described above had the important problem that the alkali developer generally used in the production process of a semiconductor device could not be used, for strong hydrophobicity. This problem is understood that it originates in having barred the dissolution of a resist to an alkali developer since the adamantane frame contained in the structure of a resist has strong hydrophobicity. In order that this invention persons may solve this problem, wholeheartedly as a result of research so that it may be indicated by the specification first attached to Japanese Patent Application No. No. 162287 [ seven to ] of application on June 28, Heisei 7 The alicyclic hydrocarbon radical which becomes the ester section of the polymer which constitutes radiation sensitive material, or a copolymer from adamantane or its derivative is included. At a latter process The resist pattern formation approach characterized by desorbing the alicyclic hydrocarbon radical which has checked use of such an alkali developer was found out. If this pattern formation approach is used, while alkali development is actually possible, problems, such as generating of a crack and exfoliation of a pattern, are mitigable at the time of development.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The pattern formation approach using the chemistry magnification mold resist and it which this invention persons invented previously also has the dry etching resistance which it not only has high transparency, but was excellent to the light from various kinds of light sources, especially excimer light with the wavelength of far-ultraviolet and a vacuum-ultraviolet field. Furthermore, use of a standard alkali developer was also attained by such resist.

[0006] However, such a chemistry magnification mold resist still has the problem of sensibility. That is, although

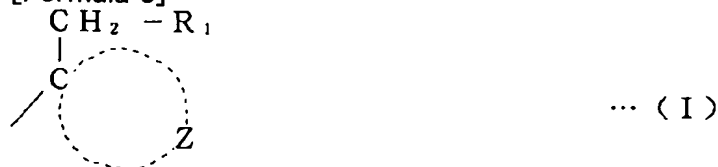
it is required from the field of the endurance of the lens ingredient used for laser that it is high sensitivity and that the threshold energy  $E_{th}$  of quantity of radiation should be less than [ 5 mJ/cm<sup>2</sup> or it ] if it puts in another way when using excimer laser as the light source, and carrying out especially ArF lithography, the chemistry magnification mold resist which can satisfy such requirements is not proposed yet.

[0007] The purpose of this invention follows, has high transparency to various kinds of radiations including excimer light, has the outstanding dry etching resistance and is to offer the chemistry magnification mold resist which has high sensibility especially. Another purpose of this invention is to offer the formation approach of the improved resist pattern which used such a chemistry magnification mold resist.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is alicyclic hydrocarbon radical content partial: [0009] expressed by the degree type (I) in one field.

[Formula 5]



[0010] (In an upper type, R<sub>1</sub> expresses a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or an isopropyl group. Z) it is the need completing an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom of a publication — two or more — the atom of an individual — expressing — with an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the protected alkali fusibility radical, and said alkali fusibility radical \*\*\*\*\* [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility The chemistry magnification mold resist ingredient characterized by coming to contain the acid generator which generates an acid by radiation exposure is offered.

[0011] An acid sensitivity compound including the structural unit which this invention has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected in the alicyclic hydrocarbon radical content part with which it is expressed by the above-mentioned formula (I) in the field of another, and said alkali fusibility radical is desorbed [ structural unit ] from it with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, The chemistry magnification mold resist ingredient containing the acid generator which generates an acid by radiation exposure is applied on a processed substrate. The latent image formed [ in / expose the resist film on said processed substrate alternatively in the radiation with which generating of the acid from said acid generator can be caused, and / after the postbake of the resist film after exposure and / said exposure process ] is developed, The formation approach of the resist pattern characterized by becoming by \*\*\*\*\* is offered.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is in the chemistry magnification mold resist ingredient containing an acid sensitivity compound including the structural unit which it has [ structural unit ] the alkali fusibility radical protected in the alicyclic hydrocarbon radical content part with which it is expressed by the front type (I) as described above, and said alkali fusibility radical \*\*\*\*\* [ structural unit ] with an acid, and makes the compound concerned serve as alkali fusibility, and the acid generator which generates an acid by radiation exposure.

[0013] It sets at an upper ceremony (I) and is R<sub>1</sub>. It is indispensable that they are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or an isopropyl group, and expected high sensitivity-ization cannot be attained although it is said that the result which may be satisfied in other properties as it is a hydrogen atom can be obtained. Especially this invention is this R<sub>1</sub> of the alicyclic hydrocarbon radical content parts so that it may become still clearer below. It is led as a result of an improvement of a radical. In addition, this R<sub>1</sub> A radical may be a permutation or unsubstituted any if needed.

[0014] In the resist ingredient by this invention, preferably, the alkali fusibility radical which should be contained in the structural unit of the acid sensitivity compound which is the one main component is a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, or a phenolic group, and is a carboxylic-acid radical still more preferably. Moreover, the above alkali fusibility radicals are protected by the alicyclic hydrocarbon radical content part with the resist ingredient of this invention. This protected alkali fusibility radical is carboxylic-acid: [0015] expressed by the degree type (II) preferably.

[Formula 6]



[0016] It is (respectively the same [ the inside of a formula, R<sub>1</sub>, and Z ] as said definition). Moreover, the

alicyclic hydrocarbon radical contained in said alkali fusibility radical includes well-known various radicals in the field of chemical, and although it is said if needed that those radicals may be permuted, they have two or more ring structures, or have the condensed ring so that it may explain in detail below preferably. Said alicyclic hydrocarbon radical is adamantane or its derivative especially preferably.

[0017] As long as the acid sensitivity compound which is used in this invention and which has sensitivity to the acid you were made to be generated from the acid generator used together fulfills the conditions of a publication, a compound with a compound to the extensive compound of the amount of macromolecules of low molecular weight may be included, these acid sensitivity compounds may be used independently, otherwise two kinds or the compound beyond it may be mixed and used. These acid sensitivity compounds are the polymer which roughly divides, repeats said structural unit and is included as a unit or a copolymer, and a non-polymerization compound of low molecular weight. this acid sensitivity compound is independent in the repeat unit chosen from the group which can have the molecular weight of the large range from low molecular weight to the amount of macromolecules, and consists of acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative preferably, when it takes the form of a polymer or a copolymer — or it combines and has. Moreover, when said acid sensitivity compound takes the form of a non-polymerization compound, in order to acquire an expected resist property, it is required to use the polymer or copolymer of alkali fusibility of arbitration combining the compound.

[0018] In the patent application referred to previously this invention persons In a chemistry magnification mold resist ingredient, supposing the alicyclic hydrocarbon radical is contained in the structure, in the phase developed in an alkali water solution after exposing the resist ingredient for [ the ] strong hydrophobicity The knowledge that the dissolution in the alkali water solution of the exposure section was inhibited was acquired, and based on this knowledge, as a deprotection radical (it is the protected alkali fusibility radical and is the radical which can be desorbed from resist structure with an acid) which should be included into resist structure It found out that it is desirable to make it \*\*\*\* by exposure and PEB (postbake-ost Exposure Baking), and to remove an alicyclic radical from the exposure section using what has an alicyclic radical, And in order to make an elimination reaction produce still more easily, as described above It was shown clearly that it found out that it was effective to introduce the part permuted by the low-grade alkyl group with one piece suitable for the carbon atom which has an alicyclic radical on a part of deprotection radical contained in resist structure, and constitutes the ring frame in it. However, the phase of application of this point was not still enough for investigation of a problem, and it was difficult in it to obtain the sensibility high enough demanded in ArF lithography.

[0019] In order that this invention persons may solve the problem of this high-sensitivity-izing, while advancing further research of a series of chemistry magnification mold resist \*\*\*\*\* As described above, it found out that it was effective in high-sensitivity-izing to limit to  $-\text{CH}_2-\text{R}_1$  (for the inside of a formula and  $\text{R}_1$  to be a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or an isopropyl group) as a part of deprotection radical contained in resist structure, and this invention was completed.

[0020] In this way, while the resist ingredient which has the alkali fusibility radical protected in the alicyclic hydrocarbon radical content part with which it is expressed by the front type (I) produces an elimination reaction by making into a catalyst the proton acid generated by exposure and generating a carboxylic acid or its prototype, the part of the alicyclic radical of the exposure section is removed. For this reason, in the exposure section of a resist ingredient, the dissolution prohibition effectiveness by the alicyclic radical is lost, and the dissolution becomes possible easily at an alkali water solution. As a result, the development of a resist ingredient advances smoothly and can acquire the patterning property by which expected was stabilized. So far, it is the same as previous application. However,  $-\text{CH}_2-\text{R}_1$  which is a specific radical at a part of protective group which consists of alicyclic hydrocarbon radical content parts by this invention Although it was could not carry out anticipation until now, either since it introduced, remarkable improvement in sensibility could be aimed at. For this reason, finally the high sensitivity required of ArF lithography can be attained.

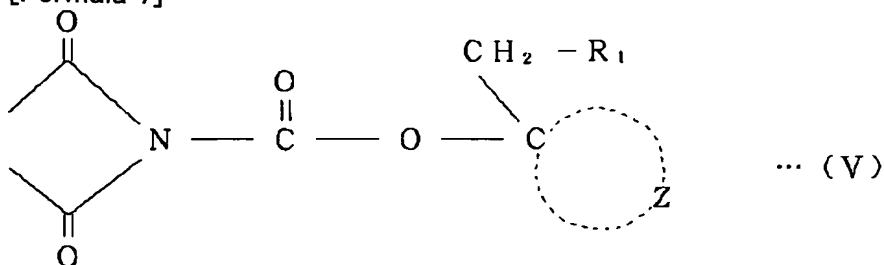
[0021] The chemistry magnification mold resist by this invention is the acid sensitivity compound with which the protected alkali fusibility radical \*\*\*\*\* an acid, and serves as alkali fusibility, and a chemistry magnification mold resist which it has preferably combining a polymer, a copolymer (it is here and a "copolymer" also contains a multicomponent copolymer rather than three components or it) or a non-polymerization compound, and an acid generator as they described above. Hereafter, this chemistry magnification mold resist and its preparation, and formation of the resist pattern using it are explained to a detail with reference to those desirable modes. In addition, please understand that this invention is not what is limited only to the mode indicated below.

[0022] In the chemistry magnification mold resist by this invention, the protected alkali fusibility radical which is contained in the structural unit of the acid sensitivity compound which is the one main component is a member preferably chosen from the group which consists of a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, an amide group, an imide radical, and a phenolic group, and are the carboxylic acid expressed by the front type (II), the imide radical expressed by the degree type (V), and a phenolic group expressed by the degree type (VI) still more

preferably.

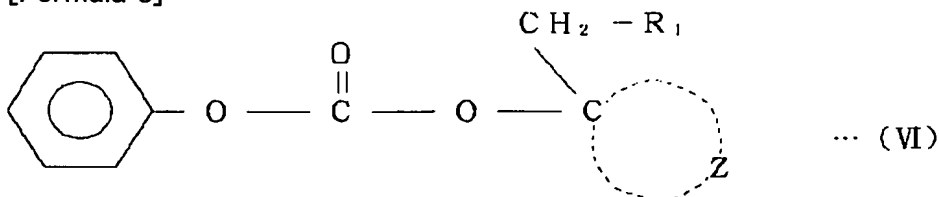
[0023]

[Formula 7]



[0024]

[Formula 8]



[0025] (The inside of a formula, R<sub>1</sub>, and Z are the same as said definition respectively) . For example, the carboxylic-acid radical as a protected alkali fusibility radical can raise the ester which consists of beta-oxyketones, such as ester which is the unit which the protective group \*\*\*\*\*s with an acid and produces a carboxylic acid, for example, consists of acetals, such as the 3rd class carbon ester, such as t-butyl ester, t-amyl ester, alpha, and alpha-dimethylbenzyl ester, and tetrahydropyranyl ester, and 3-oxy-cyclohexyl ester, and others.

[0026] Moreover, the acid sensitivity compound used in the chemistry magnification mold resist of this invention can contain the ester and others which are preferably formed from the ester formed from a trialkyl carbinol, the ester formed from an acetal, the ester formed from beta-oxyketone, an alpha-oxy-alkene, or alpha-oxy-cycloalkene in the structural unit.

[0027] Moreover, the alicyclic hydrocarbon radical contained in said alkali fusibility radical includes well-known various radicals in the field of a chemistry magnification mold resist. If a suitable alicyclic hydrocarbon radical shows the example, it will make the following compounds a frame.

(1) Adamantane And the derivative (2) norbornane And the derivative (3) par hydronalium anthracene And the derivative (4) par hydronalium naphthalene and derivative (5) tricyclo -- [ -- 5.2.1.02, 6] Deccan, its derivative (6) bicyclo hexane, its derivative (7) spiro [4, 4] nonane, derivative (8) spiro [4, 5] Deccan, and its derivative -- the compound of these, respectively : expressed with the following structure expressions [0028]

[Formula 9]

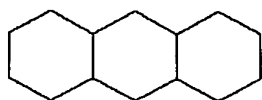
(1)



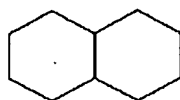
(2)



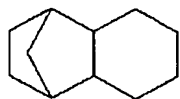
(3)



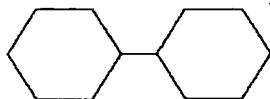
(4)



(5)



(6)



(7)



(8)



[0029] Dry etching resistance as described above, desirable [ as an alicyclic hydrocarbon radical, ] what has two or more ring structures, or has the condensed ring and sufficient in the cyclohexyl radical which is a monocycle cannot be acquired in operation of this invention. moreover, the inside of these compounds — a conventional novolak system resist and a conventional EQC — or in order to acquire the dry etching resistance beyond it, the condensed rings, such as adamantane, are especially desirable.

[0030] the chemistry magnification mold resist by this invention — it can be and the acid sensitivity compound contained in it can take the form of a polymer or a copolymer preferably. The acid sensitivity polymer or copolymer used here can be used out of various things, being able to choose it as arbitration. Although such an acid sensitivity polymer or a copolymer is not limited to what is enumerated below, it is independent or a thing which it combines and has about the repeat unit (structural unit) preferably chosen from the group which consists of acrylic ester and its derivative, itaconic-acid ester and its derivative, fumaric-acid ester, its derivative, a styrene substitution product, and its derivative. They, that is, these repeat units are preparation of a polymer or a copolymer and the field of the spreading nature, and it is because it is more advantageous than the polymer or copolymer with which others are considered.

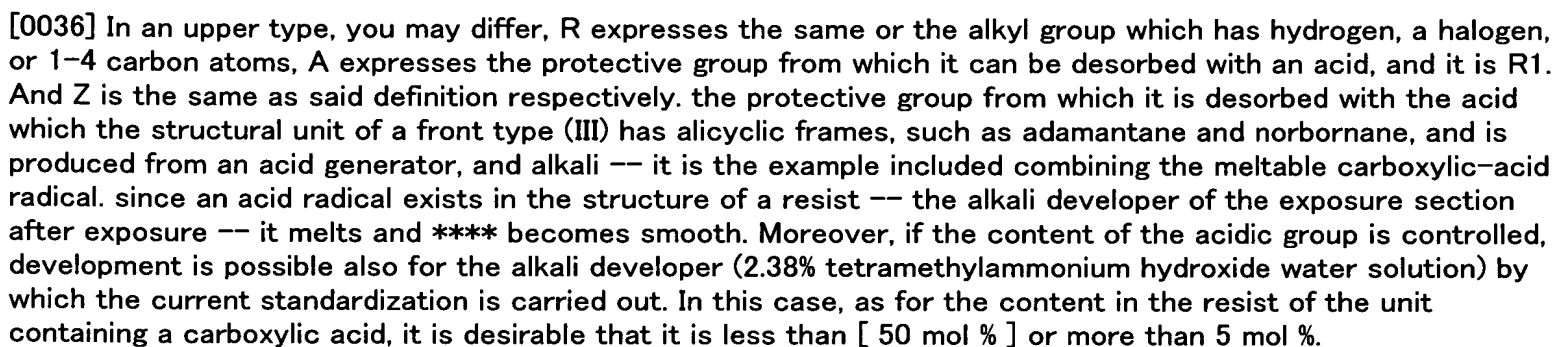
[0031] Moreover, an acid sensitivity copolymer is combined with a repeat unit which was described above if needed, and although not necessarily limited to what is enumerated below, it may be prepared using other repeat unit, for example, acrylonitrile, olefin, dienes, or these derivatives. In the acid sensitivity polymer or copolymer of this invention, in order to acquire the adhesion which should be satisfied, it is desirable to use the repeat unit which has a strong polarity. If especially this polymer or copolymer has the repeat unit which is the very thing alkali fusibility in addition to having the alkali fusibility radical which is an indispensable component, it is expected that development will become possible by generation of the little carboxylic acid originating in an alkali fusibility radical etc., and it is still more desirable.

[0032] According to this invention, therefore, the acid sensitivity compound as one component of a resist ingredient Have taken the form of a copolymer and it adds to the structural unit which the repeat unit described above. the resist ingredient characterized by including the repeat unit which has the alkali fusibility radical from which it can be desorbed with the acid which produces an alkali fusibility radical from the repeat unit which it has in a side chain, and (or) said acid generator, and by which the addition was protected in a side chain is offered.

[0033] The copolymer of this resist ingredient is : [0034] which can have preferably the structural unit expressed by a degree type (III) or (IV).

[Formula 10]



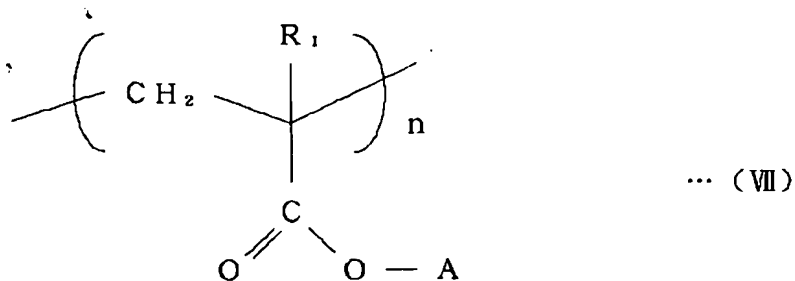


[0037] moreover, the protective group from which it is desorbed with the acid which the structural unit of a front type (IV) has alicyclic frames, such as adamantane and norbornane, and is produced from an acid generator -- similarly it reacts with an acid -- although kicked -- the usual protective group (however, when it has the intention of the lithography using ArF excimer laser with a wavelength of 193nm, it is desirable that an aromatic series ring is not contained in a protective group), and alkali -- it is the example included combining the meltable carboxylic acid radical. With such resist structure, since a resist can dissolve in alkali even when desorption does not happen, it melts and there is effectiveness to the alkali developer of the exposure section after exposure that the surface becomes smooth.

[0038] By the way, the substituents R in the above mentioned degree type (III) or (IV) can be a methyl group, ethyl groups, those halogenation (chlorination, bromination, etc.) objects, etc. Moreover, the protective group A from which it can be desorbed with an acid can mention the usual protective group, for example, the 3rd class carbon radical, for example, t-butyl, t-amyl group or beta-oxyketone radical, for example, a 3-oxy-cyclohexyl radical, a mevalonic lactone radical, etc. Moreover, the alicyclic hydrocarbon radicals completed by Z are adamantane as previously shown by the general formula and its derivative, norbornane and its derivative, a par hydronalium anthracene and its derivative, par hydronalium naphthalene and its derivative, tricyclo [5.2.1.02, 6] Deccan and its derivative, a bicyclo hexane and its derivative, spiro [4, 4] nonane and its derivative, spiro [4, 5] Deccan, its derivative, etc. preferably.

[0039] It is as follows when a useful acid sensitivity polymer or a useful copolymer is explained still more concretely in this invention with reference to the case where especially an alkali fusibility radical is a carboxylic acid. An acid sensitivity polymer is a meta(acrylate) polymer expressed by the degree type (VII) preferably.

[0040]  
[Formula 12]

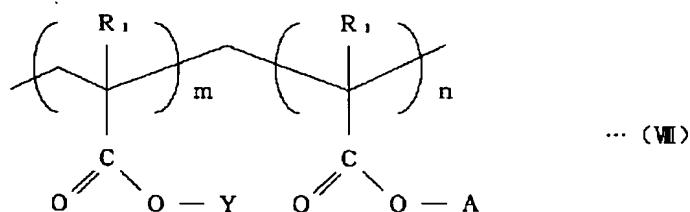


[0041] It sets at an upper ceremony and is RI. A proton (hydrogen), a halogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group, for example, a methyl group, or an ethyl group, a methylol radical, etc. are expressed. A An ester bond location is a part of ring structure preferably. the part of a front type (I) -- corresponding -- for example, a protective group -- And the alicyclic hydrocarbon radical permuted by the larger alkyl group than an ethyl group and the radical which includes adamantyl, norbornyl, cyclohexyl, tricyclo [5.2.1.0] Deccan, etc. preferably are expressed, and n expresses the positive integer of arbitration.

[0042] Moreover, an acid sensitivity copolymer is a meta(acrylate) copolymer expressed by a degree type (VIII) and (IX) preferably. In addition, a meta(acrylate) 3 component copolymer can also be constituted according to this.

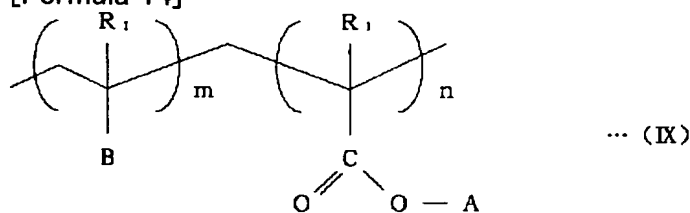
[0043]

[Formula 13]



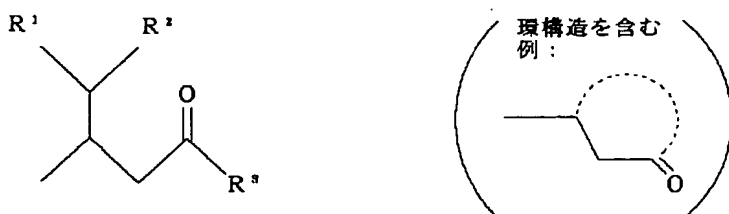
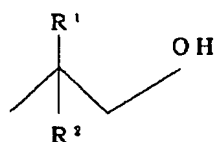
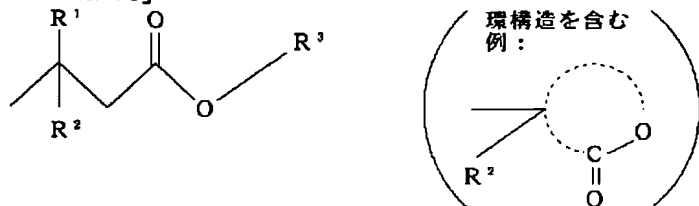
[0044]

[Formula 14]



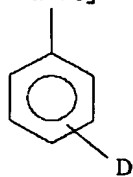
[0045] an upper type -- setting -- RI, and A and n -- respectively -- said definition -- the same -- Y -- the substituent of arbitration -- desirable -- for example, radical [ of degree types, such as alicyclic radicals, for example, adamantyl, such as ether groups, for example, a phenoxy group etc., such as an alkyl group, for example, t-butyl etc., norbornyl, cyclohexyl, and tricyclo [5.2.1.0] Deccan, ]: [0046]

[Formula 15]



[0047] \*\*\*\* -- expressing -- the inside of a formula, and R1, R2 and R3 -- respectively -- others, such as hydrogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group or an alkylene group, for example, a methyl group, an ethyl group, and a methylene group, -- expressing -- and B -- the substituent of arbitration -- desirable -- for example, carboxyl group or radical [ of a degree type ]: [0048]

[Formula 16]



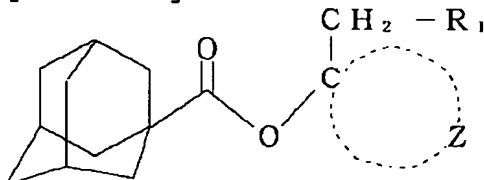
D :  $-OR^4$  ,  $-COOR^4$  又は  $-OCO-R^4$

[0049] Expressing \*\*\*\*, R4 in a formula and Substituent D is hydrogen, a permutation, an unsubstituted alkyl group, for example, a methyl group, or an ethyl group, and m and n express the positive integer of arbitration, respectively. The above mentioned acid sensitivity polymer or the above mentioned copolymer may contain additionally the polymer of alkali fusibility or a copolymer, for example, novolak resin, phenol resin, imide resin, carboxylic-acid content resin, and others if needed.

[0050] In operation of this invention, the low-molecular compound (especially on this application specifications, it is called a "non-polymerization compound") which replaces with an acid sensitivity polymer or a copolymer which was described above, and carries out a polymerization can be used for the same purpose further again. The non-polymerization compound used here is not limited, especially as long as it has the protected alkali fusibility radical which is the acid sensitivity compound with which the protected alkali fusibility radical \*\*\*\*s an acid, and serves as alkali fusibility, and contains the part expressed with a before type (I) in the molecule and the behavior of a publication is presented as described above. Generally, this non-polymerization compound has the ring frame of aromatic series rings, such as an alicyclic ring frame and the benzene ring, the alkyl frame, etc., and a part of those frames are permuted by the radical containing the part expressed with a front type (I). The following compounds are included although it will not necessarily be limited to what is enumerated below, if a general formula shows the example of a desirable non-polymerization compound. In addition, it sets at a bottom ceremony and is R1. And Z is the same as the above mentioned definition respectively.

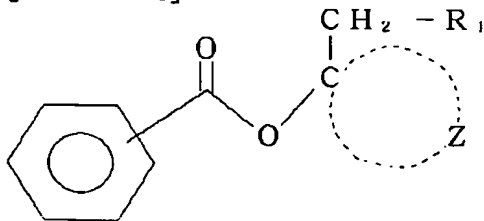
[0051]

[Formula 17]



[0052]

[Formula 18]



[0053] Moreover, these non-polymerization compounds are added to the radical containing the part expressed with a front type (I) if needed. The unit from which the other protective groups are desorbed with an acid, and produce a carboxylic acid etc., For example, the 3rd class carbon ester, such as t-butyl ester, t-amyl ester, alpha, and alpha-dimethylbenzyl ester, You may have the ester which consists of beta-oxyketones, such as ester which consists of acetals, such as tetrahydropyranyl ester, and 3-oxocyclohexyl ester, and others.

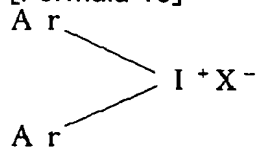
[0054] Those things [ that these non-polymerization compounds use together the polymer or copolymer of alkali fusibility since an expected resist property cannot be done so if independent ] are required. Although the polymer or copolymer of alkali fusibility which can be used here is not necessarily limited to what is indicated below, it includes novolak resin, phenol resin, imide resin, carboxylic-acid content resin, and others. In addition, the mixing ratio of a non-polymerization compound, an alkali fusibility polymer, or a copolymer can be changed in the large range according to the property of the compound to be used, the resist property considered as a request, and other factors.

[0055] Moreover, the acid generator used combining an acid sensitivity polymer, a copolymer, or a non-polymerization compound which was described above in the chemistry magnification mold resist of this invention can be matter which produces proton acid by the exposure of radiations, such as the acid generator generally used in the chemistry of a resist, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum ultraviolet radiation, an electron ray, an X-ray, and a laser beam. The following is included although a suitable acid generator is not limited to what is enumerated below in operation of this invention.

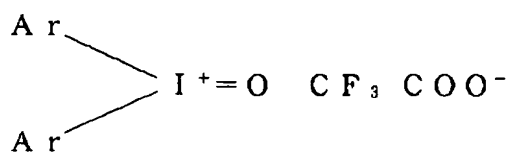
(1) Diazonium salt:  $\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$  expressed by the degree type - (in an upper type, Ar expresses alicyclic or radicals, such as a permutation or an unsubstituted aromatic series radical, for example, a phenyl group etc., and X expresses a halogen, for example, Cl, Br, and I, or F and  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_6$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$ , or an organic sulfonic-acid anion)

(2) Iodonium salt expressed by the degree type : [0056]

[Formula 19]



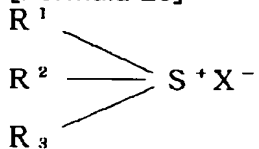
又は



[0057] (In an upper type, Ar and X are the same as said definition) .

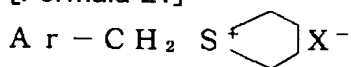
(3) Sulfonium salt expressed by the degree type : [0058]

[Formula 20]



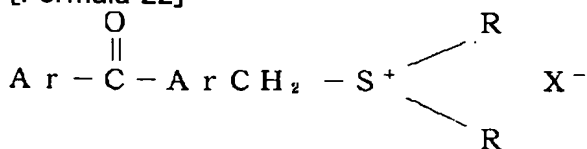
[0059]

[Formula 21]



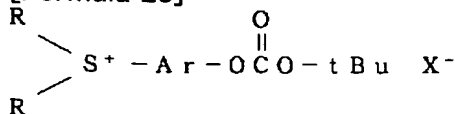
[0060]

[Formula 22]



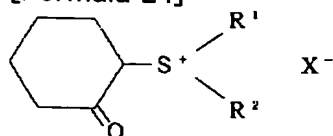
[0061]

[Formula 23]



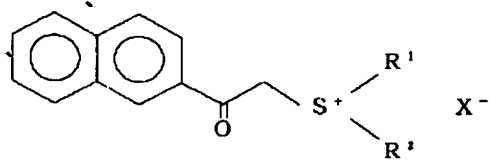
[0062]

[Formula 24]



[0063]

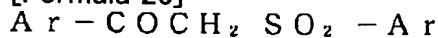
[Formula 25]



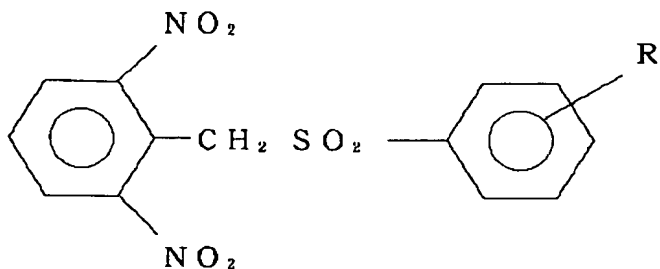
[0064] (In an upper type, R, R1, R2, R3, Ar, and X are the same as said definition respectively, for example, R is a methyl group etc., and R1, R2, and R3 are phenyl groups etc., and tBu is t-butyl) .

(4) Sulfonate expressed by the degree type : [0065]

[Formula 26]



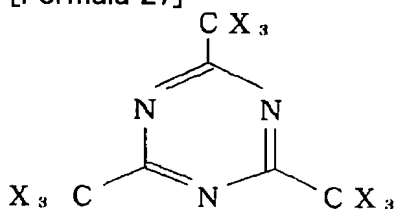
又は



[0066] (In an upper type, Ar and R are the same as said definition) .

(5) OKISA azole derivative expressed by the degree type : [0067]

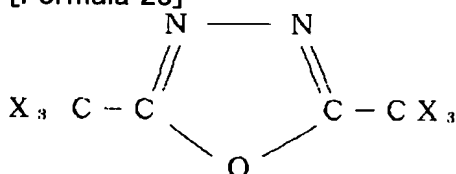
[Formula 27]



[0068] (In an upper type, X is the same as said definition, however it is -CX3 One of the radicals may be a permutation, an unsubstituted aryl group, or an alkenyl radical) .

(6) s-triazine derivative expressed by the degree type : [0069]

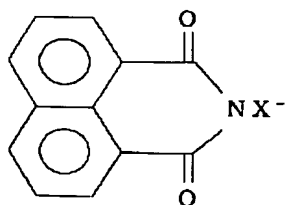
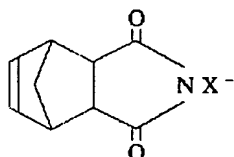
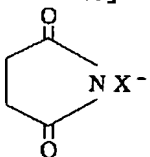
[Formula 28]



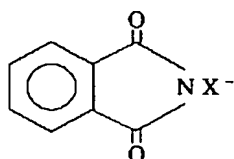
[0070] (In an upper type, X is the same as said definition, however it is -CX3 One of the radicals may be a permutation, an unsubstituted aryl group, or an alkenyl radical) .

(7) Disulfon derivative:Ar-SO2-SO2-Ar expressed by the degree type (in an upper type, Ar is the same as said definition). (8) Imide compound expressed by the degree type : [0071]

[Formula 29]



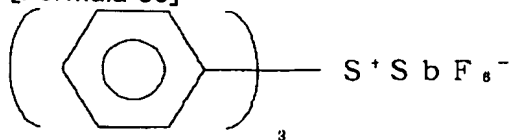
又は



[0072] (In an upper type, X is the same as said definition) .

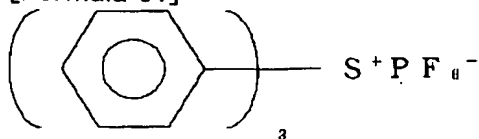
(9) In addition, for example, oxime sulfonate, a diazo naphthoquinone, benzoin tosylate, etc. When these acid generators show some examples still more concretely, they are the following compounds. Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate : [0073]

[Formula 30]



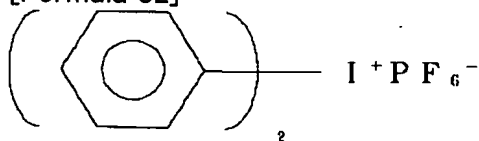
[0074] Triphenyl phosphonium hexafluorophosphate : [0075]

[Formula 31]



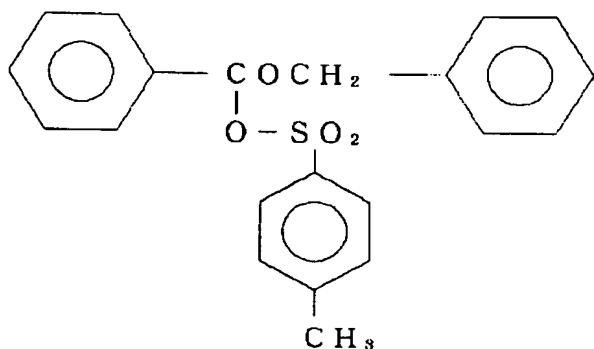
[0076] Diphenyl ether ODO hexafluorophosphate : [0077]

[Formula 32]



[0078] Benzoin tosylate : [0079]

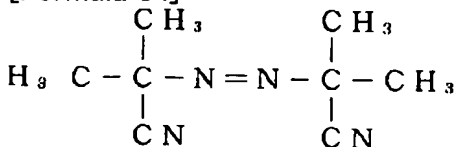
[Formula 33]



[0080] In carrying out this invention, a chemistry magnification mold resist is prepared from an acid sensitivity compound and an acid generator which were described above. Preparation of this resist can use the technique currently generally performed in the chemistry of a resist, and can prepare it in the form of a resist solution. For example, when it is the polymer or copolymer which the acid sensitivity compound which constitutes a resist described above, subsequently in existence of a suitable polymerization initiator, an acid generator can be added in the solution of a registration bundle, the obtained polymer, or a copolymer, and the monomer as which it was chosen for forming the polymer or copolymer can be used as a resist solution. Here, the polymerization conditions and polymerization initiator to be used can be used out of the thing of the large range used regularly, being able to choose it as arbitration. For example, the following can be mentioned as an example of a suitable polymerization initiator.

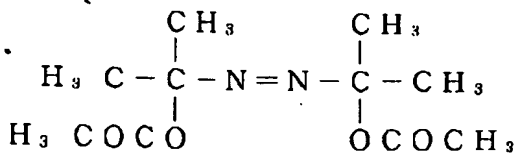
azobisisobutyronitrile (azo-isobutyro-dinitrile) : [0081]

[Formula 34]



[0082] MAIB(dimethyl -2, 2-azo iso screw butyrate) : [0083]

[Formula 35]



[0084] the range where the amount of the acid generator added to an acid sensitivity compound in preparation of a chemistry magnification mold resist is large -- crossing -- it can change -- general -- about 1 - 30% of the weight of the range -- it is about 1 - 15% of the weight of the range preferably. Moreover, although it is variously said according to the factor of the class of resist, spreading conditions, and others that the solvent used for preparation of the solution of such a resist can be changed, they are organic solvents, such as a cyclohexanone, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), and ethyl lactate, preferably.

[0085] The formation approach of the resist pattern by this invention can be preferably enforced as follows, although it is said through various processes of arbitration that it can carry out. First, the solution of a chemistry magnification mold resist prepared as mentioned above is applied on a processed substrate. The processed substrate used here may be what kind of substrate usually used in a semiconductor device and other equipments, and, specifically, can raise various kinds of layer membranes formed on semi-conductor substrates, such as a silicon substrate, and a substrate, for example, an oxide film, a polish recon layer, a nitride, aluminum wiring, etc. It is not necessary to make and these substrates do not need to be full, even if the circuit is already made and jammed. As for these substrates, it is desirable to pretreat with adhesion accelerators, such as hexamethyldisilazane (HMDS), in order to raise adhesion with a resist depending on the case.

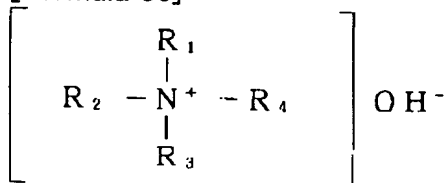
[0086] Spreading of a resist solution can be performed using the coater of daily use of a spin coater, a dip coater, a roller coater, etc. Although it is widely said according to factors, such as the purpose for spending of the resist film, that the thickness of the resist film formed can be changed, the range of it is usually about 0.3-2.0 micrometers. Subsequently, preferably, before exposing a radiation alternatively, about 60-150 degrees C of resist film formed at the above-mentioned process are prebaked over about 60 - 180 seconds at the temperature of about 60-100 degrees C. A heating means like a hot plate can be used for this prebaking.

[0087] Moreover, when giving the topcoat film (protective coat) further on the resist film, it can consider as the topcoat film by applying the solution of olefine resin on the resist film with a spin coat method, and performing baking at the temperature around 100 degrees C. Selection exposure of the resist film is carried out with an aligner in ordinary use after formation of the resist film, and prebaking at a radiation. Suitable aligners are a commercial ultraviolet-rays (far-ultraviolet-rays and vacuum ultraviolet radiation) aligner, an X-ray aligner, an electron beam machine, an excimer stepper, and others. Exposure conditions can choose suitable conditions each time. It is made for an acid to be generated from the acid generator contained in the resist film as a result of this selection exposure.

[0088] Subsequently, the elimination reaction of the protective group which made the acid the catalyst is produced by carrying out after [ exposure ] BEKU (PEB) of the resist film after exposure. BEKU after this exposure can be performed like previous prebaking. For example, about 60-150 degrees C of baking temperature are about 100-150 degrees C preferably. In addition, when the topcoat film is being used together, it is after BEKU after this exposure, and exfoliation removal of it is carried out with an organic solvent before development.

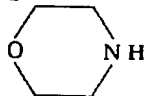
[0089] After completing BEKU after exposure, according to a conventional method, liquid development of the resist film after exposure is carried out. The developer used here can choose a suitable thing as arbitration out of the developer generally used by this technical field. An especially desirable developer is ammonium compound [ of a degree type ]: [0090] as a developer.

[Formula 36]



[0091] It is morpholine compound [ of (R1, R2, R3, and R4 express among a formula the same, the permutation which may differ and has 1-6 carbon atoms, or an unsubstituted alkyl group, respectively), and a degree type ]: [0092].

[Formula 37]



[0093] Or it is a developer containing the water solution or the alcoholic solution of the mixture. Although the desirable example of the ammonium compound as a developer is not necessarily limited to what is enumerated below, it includes tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH), tetraethylammonium hydroxide (TEAH), tetrapropylammonium hydroxide (TPAH), tetrabutylammonium hydroxide (TBAH), etc.

[0094] These developers are dissolved in water, or it dissolves in alcohol, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, and makes with a developer. the concentration of the dissolving developer can be changed widely -- although kicked -- general -- about 0.1 - 15% of the weight of the range -- it is about 0.1 - 10% of the weight of the range preferably. especially as for developing time, this is not necessarily limited, either -- although kicked -- general -- the range for about 1 - 5 minutes -- it is the range for about 1 - 3 minutes preferably. The resist pattern in which the exposure region of the resist film carries out dissolution removal and which it considers as a request can be obtained as a result of development. At the end, according to a conventional method, with pure water, the rinse also of the obtained resist pattern is carried out, and it is dried.

[0095] the stiffness resulting from an alicyclic hydrocarbon radical can be reduce, and the stable patterning property can be acquire by use the compound a compound be equipped with the deprotection radical which be express by the before type (I) in the structure, and have an alicyclic radical and the ring frame be carry out an ester bond via one or more other atoms in a radical as a chemistry magnification mold resist ingredient in this invention so that I may be understand from the above explanation and the following example.

[0096] the deprotection radical used in this invention can do so the effectiveness in which it has become clear that remarkable effectiveness is especially done so in the chemistry magnification mold resist which consists of an alicyclic unit and a deprotection unit and which may be satisfied in the case of other resists, also although kicked. In addition, as a resist which does remarkable effectiveness so especially, as described above, the resin containing alicyclic radicals, such as adamantane and its derivative, norbornane and its derivative, tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] Deccan, and its derivative, can be mentioned.

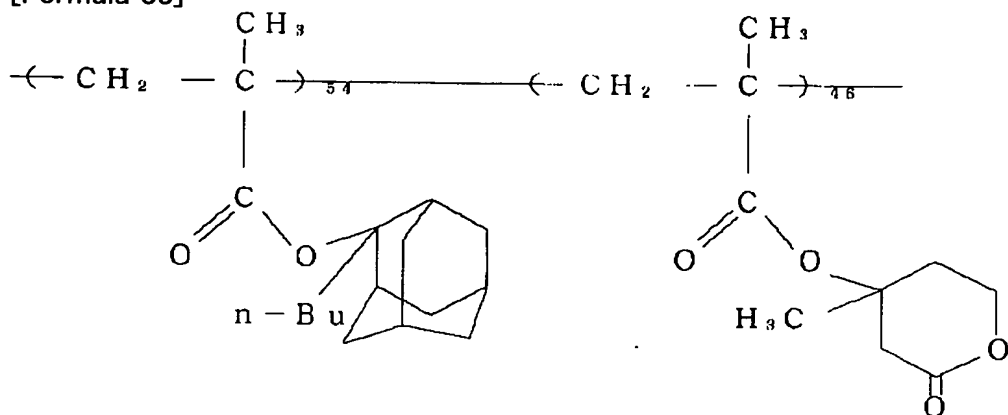
[0097]

[Example] Subsequently, this invention is explained with reference to some of the examples. In addition, please understand that the following example is not that to which it is a mere example and this invention is limited by this.

Example 12-butyl-2-adamantyl methacrylate and mevalonic lactone methacrylate were taught to the polymerization container at a rate of 1:1, and it considered as the 1,4-dioxane solution of three mols / L. A polymerization initiator and azobisisobutyronitrile (azo-isobutyro-dinitrile) were added in this 1,4-dioxane solution in % of the amount of 15 mols, and it was made to react to it over about 9 hours at 80 degrees C. It refined by using a methanol as a precipitant after completion of a reaction. Consequently, the 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer expressed by the degree type was obtained.

[0098]

[Formula 38]



[0099] For the presentation ratio (m:n), 54:46 and weight average molecular weight (Mw) were [ 7540 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained copolymer ] 1.8.

The triphenylsulfonium triflate (TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub>) as an acid generator was added in 2% of the weight of the amount of a copolymer to the 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer prepared in the example 2 aforementioned example 1, and it dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat of the obtained resist solution was carried out on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

[0100] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm.

Postbake (PEB) of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after



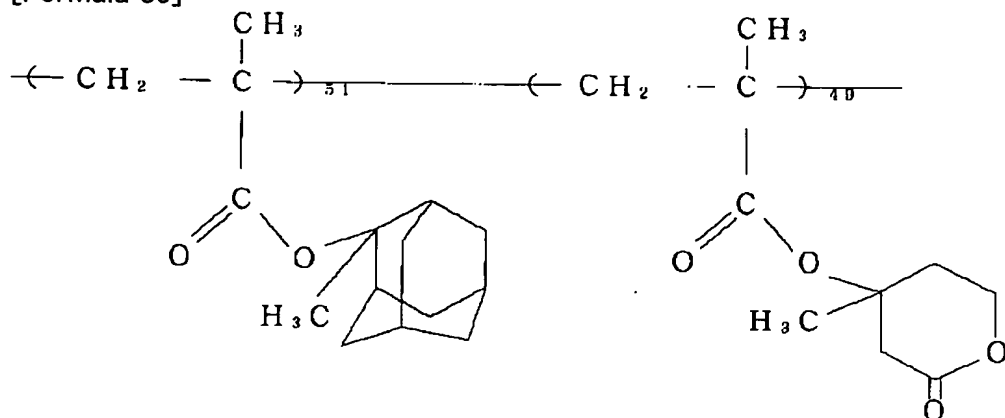
completion of exposure. then, the developer which consists the resist film of a 0.27-N tetramethyl-ammonium-hydroxide (TMAH) water solution and Tokyo -- NMD-3 made from adaptation -- it came out, negatives were developed for 60 seconds, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 3 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- the 0.17-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

Example 3 (example of a comparison)

The technique of a publication was repeated for said example 2. However, in this example, for the comparison, it replaced with the copolymer which has as a resist the butyl combined with 2-location of an adamantyl ring, and the copolymer (2-methyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer expressed by the degree type) which has a methyl group in homotopic was used.

[0101]

[Formula 39]



[0102] It is acid generator TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub> to the 2-methyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer whose presentation ratio (m:n) is 51:49 and whose weight average molecular weight (Mw) it prepares according to the technique of a publication for said example 1, and is 8900. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

[0103] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds by NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 8 mJ/cm<sup>2</sup> it was -- although -- it was deficient in resolution and it was not able to resolve [ a 0.20-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was able to fall, and ].

In the example of four examples, in said Example 2 and Example 3 (example of a comparison), since the difference remarkable in the resist pattern obtained in spite of a slight difference (a butyl object and methyl object) of a substituent appeared, this was considered.

[0104] Acid generator TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub> Except for the difference which increased the quantity of an addition to 5% of the weight, the technique of a publication is repeated for said Example 2 and Example 3, and it is 0.4 micrometers of thickness. The resist film was formed. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. In order to evaluate the light exposure dependency of the resist film, exposure energy was variously changed, as shown in drawing 1 R> 1. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds by NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained.

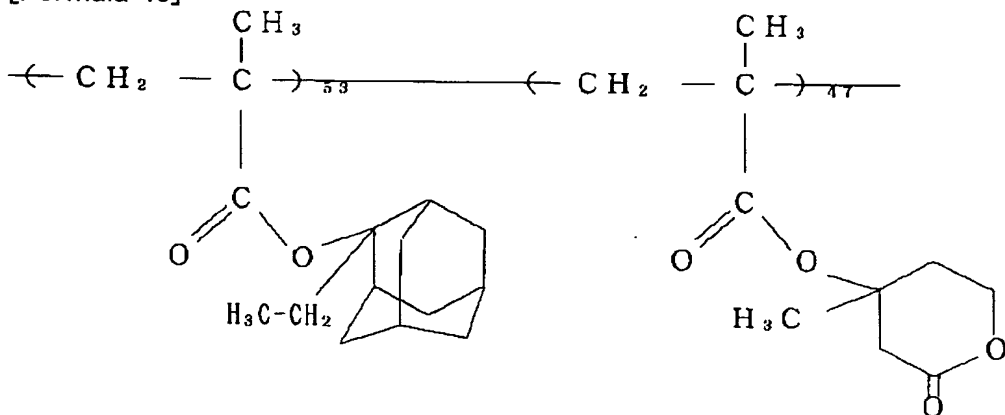
[0105] In order to evaluate the light exposure dependency of carboxylic-acid generation of each of the obtained resist pattern, when infrared-spectrum analysis was presented, an infrared-absorption-spectrum Fig. which was plotted to drawing 1 was obtained. it is alike, it takes, the peak of -COOH also increases, and it has become a saturation state in the place which light exposure increases and as for which light exposure carried out the increment in until to some extent so that it may be illustrated. However, the butyl object (Example 2, example of

this invention) of the standup of a peak is steeper as compared with a methyl object (Example 3, example of a comparison). Since the contrast of carboxylic-acid desorption is [ the way of a butyl object ] high, effectiveness, such as improvement in sensibility, improvement in an exposure margin, and improvement in environmental resistance, is led to considering from such a result.

The technique of a publication was repeated for the example 5 aforementioned example 2. However, according to the technique of a publication, it prepared for said example 1, and was expressed with this example by the degree type, and the presentation ratio (m:n) used the 2-ethyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer 9200 and whose degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) 53:47 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) are 2.0 by it.

[0106]

[Formula 40]



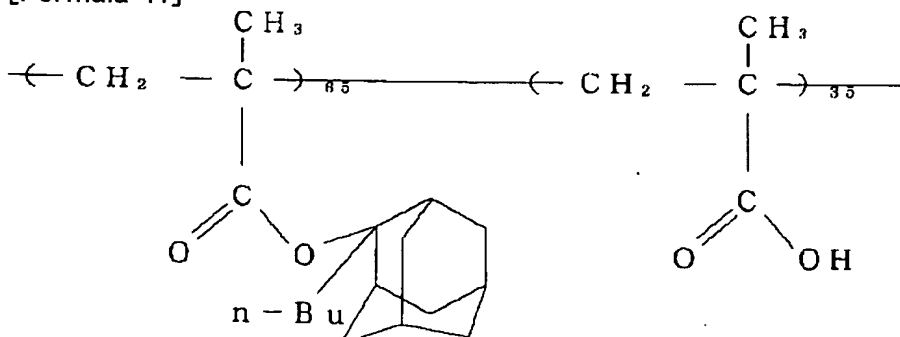
[0107] It is acid generator TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub> to a 2-ethyl-2-adamantyl methacrylate-mevalonic-lactone-methacrylate copolymer. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

[0108] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds by NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 4 mJ/cm<sup>2</sup> it is -- the 0.18-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

The technique of a publication was repeated for the example 6 aforementioned example 2. However, according to the technique of a publication, it prepared for said example 1, and was expressed with this example by the degree type, and the presentation ratio (m:n) used the 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-methacrylic-acid copolymer 3900 and whose degree of dispersion ( $M_w/M_n$ ) 65:35 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) are 2.5 by it.

[0109]

[Formula 41]



[0110] It is acid generator TPSSO<sub>3</sub> CF<sub>3</sub> to a 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-methacrylic-acid copolymer. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the

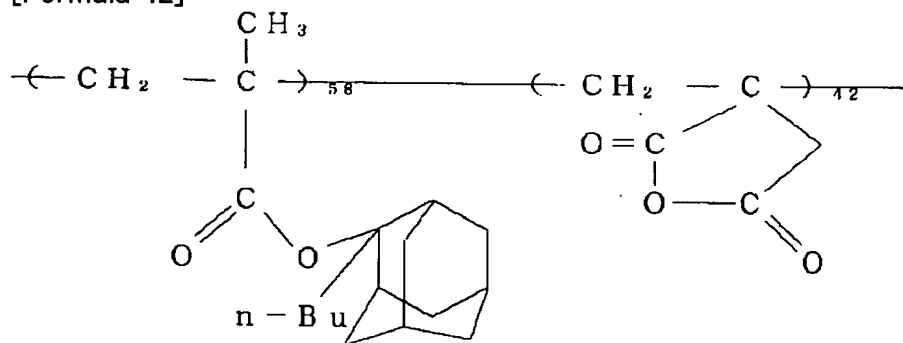
100-degree C hot plate. The resist film of 0.4 micrometers of thickness was obtained.

[0111] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 130-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds with the 20 time diluent of NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 2 mJ/cm2 it is -- the 0.17-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

The technique of a publication was repeated for the example 7 aforementioned example 2. However, according to the technique of a publication, it prepared for said example 1, and was expressed with this example by the degree type, and the presentation ratio (m:n) used the 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-itaconic-acid-anhydride copolymer 6500 and whose degree of dispersion (Mw/Mn) 58:42 and weight average molecular weight (Mw) are 1.8 by it.

[0112]

[Formula 42]



[0113] It is acid generator TPSSO3 CF3 to a 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-itaconic-acid-anhydride copolymer. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

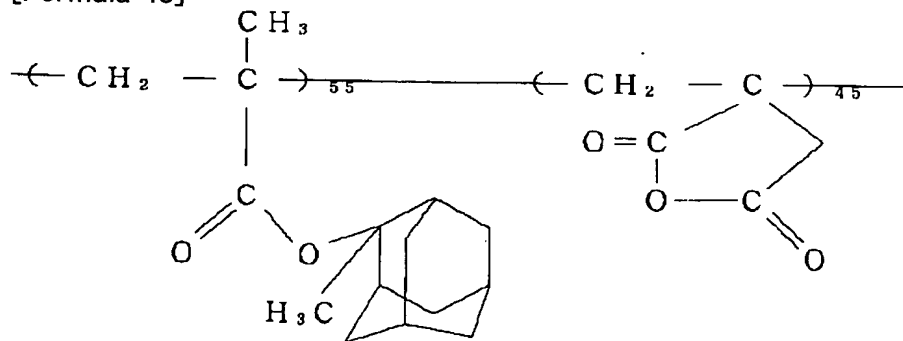
[0114] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds by NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 5 mJ/cm2 it is -- the 0.20-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

Example 8 (example of a comparison)

The technique of a publication was repeated for said example 7. However, in this example, for the comparison, it replaced with the copolymer which has as a resist the butyl combined with 2-location of an adamantyl ring, and the copolymer (2-methyl-2-adamantyl methacrylate-itaconic-acid-anhydride copolymer expressed by the degree type) which has a methyl group in homotopic was used.

[0115]

[Formula 43]



[0116] For 8500 and a degree of dispersion (Mw/Mn), 55:45 and weight average molecular weight (Mw) are acid generator TPSSO3 CF3 to the 2-methyl-2-adamantyl methacrylate-itaconic-acid-anhydride copolymer whose

presentation ratio (m:n) it prepares according to the technique of a publication for said example 1, and is 1.9. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

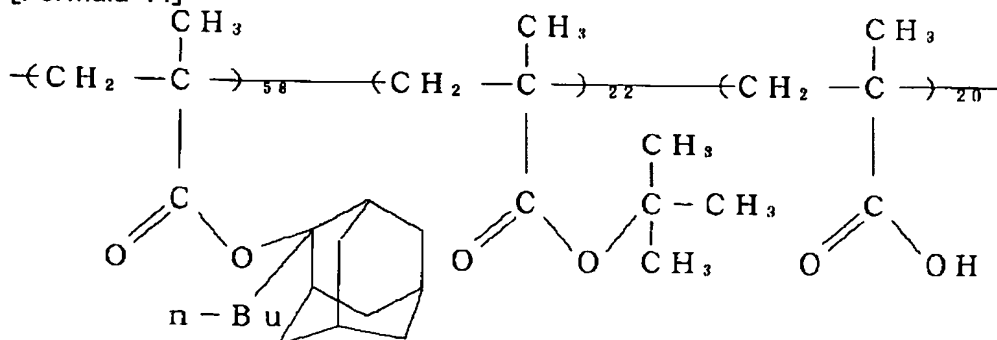
[0117] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- when negatives were developed for 60 seconds by NMD-3 made from adaptation, dissolution removal will be carried out with a developer and the resist film on a silicon substrate did not come to form a resist pattern. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 15 mJ/cm2 it is -- it was remarkable low sensibility.

The technique of a publication was repeated for the example 9 aforementioned example 2. however -- this example -- as a developer -- Tokyo -- it replaced with NMD-3 made from adaptation, and the developer which consists of a 0.27-N tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) water solution was used. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 5 mJ/cm2 it is -- the 0.16-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

The technique of a publication was repeated for the example 10 aforementioned example 2. However, according to the technique of a publication, it prepared for said example 1, and was expressed with this example by the degree type, and the presentation ratio (l:m:n) used the 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-t-butyl methacrylate-methacrylic-acid ternary polymerization object 12000 and whose degree of dispersion (Mw/Mn) 58:22:20 and weight average molecular weight (Mw) are 2.6 by it.

[0118]

[Formula 44]



[0119] It is acid generator TPSSO3 CF3 to a 2-butyl-2-adamantyl methacrylate-t-butyl methacrylate-methacrylic-acid ternary polymerization object. It added in 2% of the weight of the amount of a copolymer, and dissolved in the cyclohexanone further. The resist solution whose content of a copolymer is 14 % of the weight was obtained. The spin coat was carried out on the silicon substrate which pretreated the obtained resist solution by HMDS, and it prebaked for 60 seconds on the 100-degree C hot plate. 0.4 micrometers of thickness The resist film was obtained.

[0120] Subsequently, selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer laser aligner (the NIKON CORP. make, NA=0.55) at the pattern of an ArF laser beam with a wavelength of 193nm. Postbake of the resist film was carried out for 60 seconds on the 100-degree C hot plate after completion of exposure. then, the resist film -- Tokyo -- negatives were developed for 60 seconds with the 10 time diluent of NMD-3 made from adaptation, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser beam pattern used for exposure was obtained. in addition, the threshold Eth of the exposure energy in this example -- 3 mJ/cm2 it is -- the 0.18-micrometer L&S (Rhine - and - tooth space) pattern was resolvable.

Example 11 (example of a comparison)

The technique of a publication was repeated for said example 10. However, in this example, for the comparison, it replaced with the copolymer which has as a resist the butyl combined with 2-location of an adamantyl ring, and the copolymer (2-methyl-2-adamantyl methacrylate-t-butyl methacrylate-methacrylic-acid ternary polymerization object expressed by the degree type) which has a methyl group in homotopic was used.

[0121]

[Formula 45]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-161313

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
	5 0 1	5 0 1
7/004	5 0 3	7/004 5 0 3 A
7/033		7/033
7/38	5 1 1	7/38 5 1 1
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-320105

(22) 出願日 平成8年(1996)11月29日

(71) 出願人 000005223  
富士通株式会社  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号  
(72) 発明者 武智 敏  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内  
(72) 発明者 小太刀 明子  
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びレジストパターンの形成方法

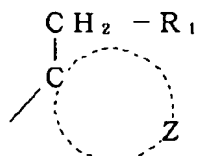
(57) 【要約】

【課題】 A r F リソグラフィに要求される高感度 (5 m J / cm<sup>2</sup> 以下) を有しかつ安定したパターニング特性を得ることのできる化学増幅型レジスト材料を提供することを目的とする。

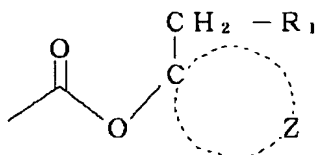
【解決手段】 脂環式炭化水素基を含有しかつその基の炭素原子に -C H<sub>2</sub> - R (式中、R は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基である) が結合している部分を含む保護されたアルカリ可溶性基を有し、そしてそのアルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなるように、構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式 (I) により表される脂環式炭化水



(上式において、R<sub>1</sub> は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、そして Z は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す) で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト



(式中、R<sub>1</sub> 及び Z は、それぞれ、前記定義に同じである) であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

【請求項 4】 前記保護されたアルカリ可溶性基に含まれる脂環式炭化水素基が、複数個の環構造を有するかもしれない縮合環を有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

【請求項 5】 前記脂環式炭化水素基が、下記の群：

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕デカン及びその誘導体
- (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体
- (7) スピロ〔4, 4〕ノナン及びその誘導体
- (8) スピロ〔4, 5〕デカン及びその誘導体

から選ばれた 1 員であることを特徴とする、請求項 4 に記載のレジスト材料。

【請求項 6】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を

素基含有部分：

【化 1】

… (I)

材料。

10 【請求項 2】 前記アルカリ可溶性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基及びフェノール基からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする、請求項 1 に記載のレジスト材料。

【請求項 3】 前記保護されたアルカリ可溶性基が、次式 (II) により表されるカルボン酸基：

【化 2】

… (II)

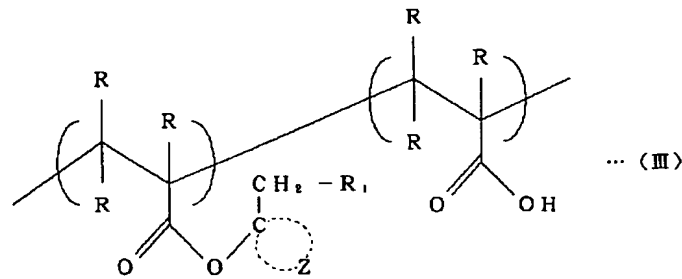
繰り返し単位として含む重合体又は共重合体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料。

30 【請求項 7】 前記重合体又は共重合体の繰り返し単位が、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる一員であることを特徴とする、請求項 6 に記載のレジスト材料。

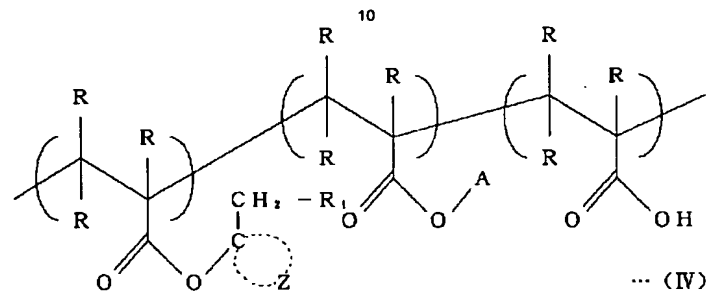
【請求項 8】 前記酸感応性化合物が、前記構造単位を繰り返し単位として含む共重合体であり、該共重合体の残りの繰り返し単位が、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位及び (又は) 前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載のレジスト材料。

40 【請求項 9】 前記共重合体が、次式 (III) 又は (I V) により表される構造単位：

【化 3】



## 【化4】



(上式において、Rは、同一もしくは異なっているもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてR<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)を含むことを特徴とする、請求項8に記載のレジスト材料。

【請求項10】 前記酸感応性化合物が非重合化合物であり、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体がこの化合物に併用されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト材料に関し、さらに詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有する化学増幅型レジスト材料に関する。本発明は、また、かかる新規なレジスト材料を使用したレジストパターンの形成方法に関する。本発明によるレジスト材料は、特にA r Fリソグラフィに要求されている高感度と安定したパターンニング特性を奏することができるので、半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、また、これと

20 もに、集積回路の最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望のパターンの潜像を形成した後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。そして、このリソグラフィに使用する露光源として、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外光、電子線、X線などが光源として使用されるようになってい

30 る。特に最近では、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ)が光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。なお、本願明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらのさまざまな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線(E B)、X線、各種レーザ光等を意味するものとする。

【0003】より短波長である遠紫外・真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンのパターンを形成するには、用いられるレジストが、露光光の波長において透明性に優れていることが必要であり、さらにまた、十分なドライエッチング耐性をもつことが求められている。このようなレジストとして、本発明者らは、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル又はα置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料を発明し、すでに特許出願した(特開平4-39665号公報を参照されたい)。

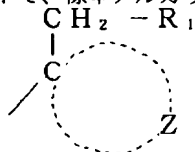
50 【0004】しかし、上記したようなレジストは、強い



疎水性のため、半導体装置の製造工程において一般的に用いられているアルカリ現像液を使用することができないという重要な問題をかかえていた。この問題は、レジストの構造中に含まれるアダマンタン骨格が、疎水性が強いので、アルカリ現像液へのレジストの溶解を妨げていることに由来すると理解される。本発明者らは、この問題を解決するために鋭意研究の結果、平成 7 年 6 月 28 日出願の特願平 7-162287 号に最初に添付された明細書に記載されるように、放射線感光材料を構成する重合体又は共重合体のエステル部にアダマンタン又はその誘導体からなる脂環式炭化水素基を含ませておき、しかし、後段の工程では、そのようなアルカリ現像液の使用を阻害している脂環式炭化水素基を脱離させることを特徴とするレジストパターン形成方法を見出した。実際、このパターン形成方法を使用すると、アルカリ現像が可能であるとともに、現像時、クラックの発生やパターンの剥離といった問題を軽減することができる。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らが先に発明した化学増幅型レジスト及びそれを用いたパターン形成方法は、各種の光源からの光、特に遠紫外・真空紫外領域の波長をもつエキシマ光に対して高い透明性を有するばかりでなく、優れたドライエッチング耐性も有する。さらに、このようなレジストで、標準アルカリ現像液の



【0010】（上式において、 $\text{R}_1$  は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基を表し、そして  $\text{Z}$  は、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す）で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料を提供する。

【0011】本発明は、そのもう 1 つの面において、上記した式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして露光後のレジスト膜のポストバーク後、前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とする

使用も可能になった。

【0006】しかし、このような化学増幅型レジストは、依然として感度の問題をかかえている。すなわち、エキシマレーザを光源として使用する場合に、特に  $\text{ArF}$  リソグラフィを実施する場合に、レーザに使用するレンズ材料の耐久性の面から、高感度であること、換言すると、照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  が  $5 \text{ mJ/cm}^2$  もしくはそれ以下であることが要求されているけれども、このような要件を満たすことのできる化学増幅型レジストはまだ提案されていない。

【0007】本発明の目的は、したがって、エキシマ光を含めた各種の放射線に対して高い透明性を有し、優れたドライエッチング耐性を有し、そして特に高い感度を有する化学増幅型レジストを提供することにある。本発明のもう 1 つの目的は、そのような化学増幅型レジストを使用した、改良されたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、1 つの面において、次式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分：

#### 【0009】

#### 【化 5】

… (I)

レジストパターンの形成方法を提供する。

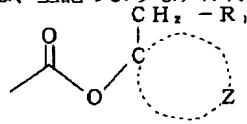
#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、上記したように、前式（I）により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該化合物をアルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料にある。

【0013】上式（I）において、 $\text{R}_1$  は、メチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であることが必須であり、もしも、それが水素原子であると、その他の特性においては満足し得る結果を得ることができるといものの、所期の高感度化を達成することができない。以下においてさらに明らかになるように、本発明は、特に脂環式炭化水素基含有部分のうちのこの  $\text{R}_1$  基の改善の結果として導かれたものである。なお、この  $\text{R}_1$  基は、必要に応じて、置換もしくは非置換のいずれであってもよい。

【0014】本発明によるレジスト材料において、その

主たる1成分である酸感応性化合物の構造単位中に含まれるべきアルカリ可溶性基は、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基又はフェノール基であり、さらに好ましくはカルボン酸基である。また、本発明のレジスト材料では、上記のようなアルカリ



【0016】(式中、R<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである)である。また、前記アルカリ可溶性基中に含まれる脂環式炭化水素基は、化学の分野で公知のいろいろな基を包含し、また、それらの基は必要に応じて置換されていてもよいというものの、好ましくは、以下に詳しく説明するように、複数の環構造を有するかもしれない縮合環を有している。前記脂環式炭化水素基は、特に好ましくは、アダマンタン又はその誘導体である。

【0017】本発明において用いられる、併用される酸発生剤から発生せしめられた酸に対して感応性を有する酸感応性化合物は、記載の条件を満たす限りにおいて、低分子量の化合物から高分子量の化合物まで、広範な化合物を包含し、また、これらの酸感応性化合物は、単独で使用してもよく、さもなければ、2種類もしくはそれ以上の化合物を混合して使用してもよい。かかる酸感応性化合物は、大きく分けて、前記構造単位を繰り返し単位として含む重合体又は共重合体、そして低分子量の非重合化合物である。かかる酸感応性化合物は、それが重合体又は共重合体の形をとる場合、低分子量から高分子量までの広い範囲の分子量を有することができ、また、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる繰り返し単位を単独もしくは組み合わせで有している。また、前記酸感応性化合物が非重合化合物の形をとる場合には、所期のレジスト特性を得るため、その化合物と組み合わせで任意のアルカリ可溶性の重合体又は共重合体を使用することが必要である。

【0018】先に参照した特許出願において、本発明者らは、化学増幅型レジスト材料において、もしもその構造中に脂環式炭化水素基が含まれているとすると、その強い疎水性のため、そのレジスト材料を露光後にアルカリ水溶液で現像する段階で、露光部のアルカリ水溶液への溶解が抑止されるという知見を得たこと、そして、この知見に基づいて、レジスト構造中に含めるべき脱保護基(保護されたアルカリ可溶性基であって、酸によりレジスト構造から脱離可能な基)として、脂環式基を有するものを用いて、露光及びPEB(ポストバーク; Post Exposure Baking)により脱離させ、露光部より脂環式基を除去することが好ましいとい

可溶性基が脂環式炭化水素基含有部分によって保護されている。かかる保護されたアルカリ可溶性基は、好ましくは、次式(II)により表されるカルボン酸:

【0015】

【化6】

…(II)

10 うことを見い出したこと、そしてさらに、容易に脱離反応を生ぜしめるため、上記したように、レジスト構造中に含まれる脱保護基の一部分に、脂環式基を有しかつその環骨格を構成する炭素原子の1個が適当な低級アルキル基で置換された部分を導入することが有効であることを見い出したこと、を明らかにした。しかし、この先の出願の段階では、問題の究明が依然として十分でなく、ARFリソグラフィにおいて要求される十分に高い感度を得ることが困難であった。

【0019】本発明者らは、この高感度化の問題を解決するため、一連の化学増幅型レジストについての研究をさらに進めていくなかで、前記したように、レジスト構造中に含まれる脱保護基の一部分として-CH<sub>2</sub>-R

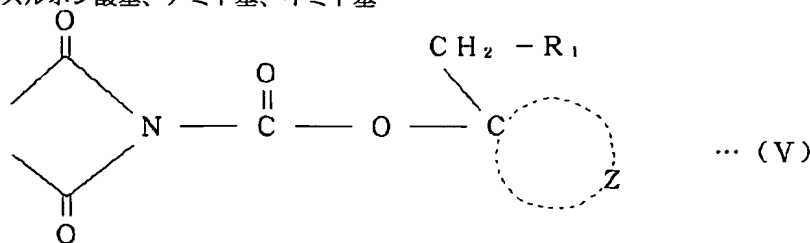
1 (式中、R<sub>1</sub>はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基である)に限定することが高感度化に有効であることを見出し、本発明を完成したのである。

【0020】こうして、前式(I)により表される脂環式炭化水素基含有部分で保護されたアルカリ可溶性基を有するレジスト材料は、露光により発生したプロトン酸を触媒として脱離反応を生じ、カルボン酸あるいはその類似物を生成するとともに、露光部の脂環式基の部分が除去される。このため、レジスト材料の露光部では、脂環式基による溶解禁止効果がなくなり、アルカリ水溶液に容易に溶解可能となる。結果として、レジスト材料の現像がスムーズに進行し、所期の安定したパターンニング特性を得ることができる。ここまでは、先の出願と同じである。しかし、本発明では、脂環式炭化水素基含有部分から構成される保護基の一部に、特定の基であるところの-CH<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>を導入したので、今まで予想もし得なかったことであるが、感度の顕著な向上を図ることができるようになった。このため、最終的には、ARFリソグラフィに要求される高感度を達成することができる。

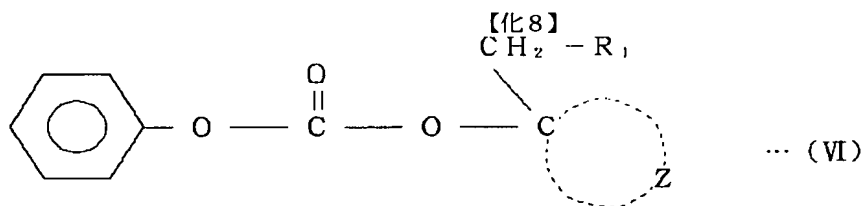
【0021】本発明による化学増幅型レジストは、上記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物、好ましくは、重合体又は共重合体(ここで、「共重合体」とは、三成分もしくはそれよりも多成分の共重合体も含む)あるいは非重合化合物と、酸発生剤とを組み合わせで有する化学増幅型レジストである。以下、かかる化学増幅型レジストとその調製、そしてそれを用いたレジストパタ

ーの形成をそれらの好ましい態様を参照して詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載する態様により限定されるものではないことを理解されたい。

【0022】本発明による化学増幅型レジストにおいて、その主たる1成分である酸感応性化合物の構造単位中に含まれる保護されたアルカリ可溶性基は、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基



【0024】



【0025】(式中、R<sub>1</sub> 及び Z は、それぞれ、前記定義に同じである)。例えば、保護されたアルカリ可溶性基としてのカルボン酸基は、酸によりその保護基が脱離してカルボン酸を生じるユニットであり、例えば、t-ブチルエステル、t-アミルエステル、α, α-ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピラニルエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等のβ-オキシケトンからなるエステル、その他をあげることができる。

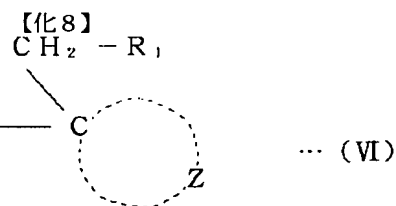
【0026】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて用いられる酸感応性化合物は、好ましくは、トリアルキルカルビノールから形成されるエステル、アセタールから形成されるエステル、β-オキシケトンから形成されるエステル、α-オキシアルケンあるいはα-オキシシクロアルケンから形成されるエステル、その他をその構造単位中に含むことができる。

【0027】また、前記アルカリ可溶性基に含まれる

及びフェノール基からなる群から選ばれる一員であり、さらに好ましくは、前式 (II) により表されるカルボン酸、次式 (V) により表されるイミド基、そして次式 (VI) により表されるフェノール基である。

【0023】

【化7】



脂環式炭化水素基は、化学増幅型レジストの分野で公知のいろいろな基を包含する。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

(1) アダマンタン及びその誘導体

(2) ノルボルナン及びその誘導体

(3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

(4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

(5) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン及びその誘導体

(6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体

(8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体

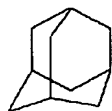
これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表される：

【0028】

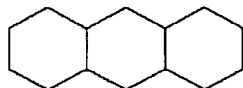
【化9】

11

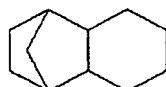
(1)



(3)



(5)



(7)

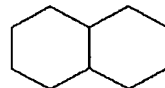


12

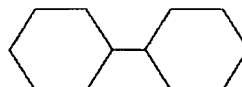
(2)



(4)



(6)



(8)



【0029】本発明の実施に当たって、脂環式炭化水素基としては、上記したように複数の環構造を有するかもしくは縮合環を有しているものが好ましく、単環であるシクロヘキシル基等では十分なドライエッチング耐性を得ることができない。また、これらの化合物のうちで、従来のノボラック系レジストと同等かもしくはそれ以上のドライエッチング耐性を得るには、アダマンタン等の縮合環が、特に好ましい。

【0030】本発明による化学増幅型レジストにおいて、それに含まれる酸感応性化合物は、好ましくは、重合体又は共重合体の形をとることができる。ここで用いられる酸感応性重合体又は共重合体は、多種多様なもののなかから任意に選択して使用することができる。このような酸感応性重合体又は共重合体は、以下に列挙するものに限定されるものではないけれども、好ましくは、アクリル酸エステル及びその誘導体、イタコン酸エステル及びその誘導体、フマル酸エステル及びその誘導体ならびにスチレン置換体及びその誘導体からなる群から選ばれる繰返し単位（構造単位）を単独もしくは組み合わせで有するものである。それというのも、これらの繰返し単位は、重合体又は共重合体の調製及びその塗布性の面で、その他の考えられる重合体又は共重合体よりも有利であるからである。

【0031】また、酸感応性共重合体は、必要に応じて、上記したような繰返し単位に組み合わせて、以下

20 に列挙するものに限定されるわけではないけれども、その他の繰返し単位、例えば、アクリロニトリル、オレフィン、ジエン又はこれらの誘導体を用いて調製してもよい。本発明の酸感応性重合体又は共重合体において、満足すべき密着性を得るためには、強い極性を有する繰返し単位を使用することが好ましい。特に、かかる重合体又は共重合体は、必須の構成要素であるところのアルカリ可溶性基を有することに加えて、自体アルカリ可溶性である繰返し単位を有していれば、アルカリ可溶性基に由来する少量のカルボン酸等の生成で現像可能となることが期待され、さらに好ましい。

30 【0032】本発明によれば、したがって、レジスト材料の1成分としての酸感応性化合物が、共重合体の形をとっており、そしてその繰返し単位が、上記した構造単位に加えて、アルカリ可溶性基を側鎖に有する繰返し単位及び（又は）前記酸発生剤から生じる酸により脱離可能な追加の保護されたアルカリ可溶性基を側鎖に有する繰返し単位を含むことを特徴とするレジスト材料が提供される。

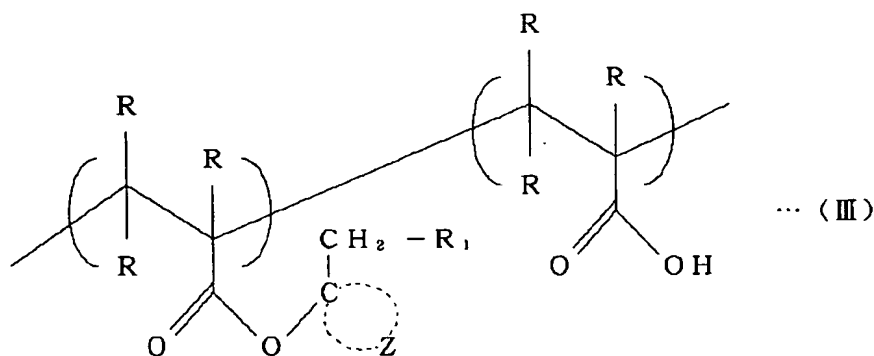
40 【0033】かかるレジスト材料の共重合体は、好ましくは、次式（III）又は（IV）により表される構造単位を有することができる：

【0034】

【化10】

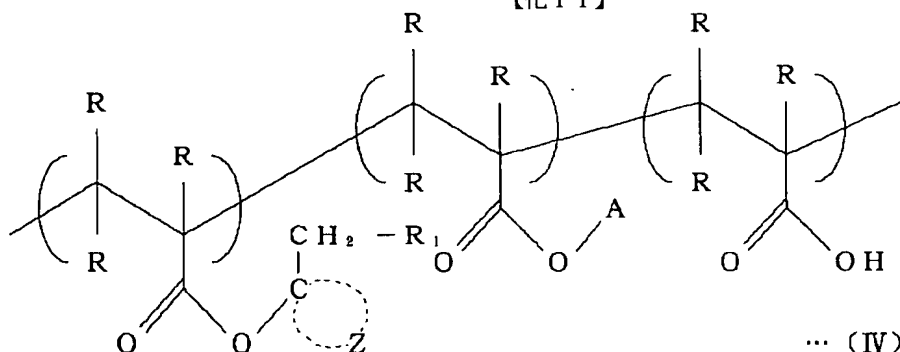
13

14



【0035】

【化11】



【0036】上式において、Rは、同一もしくは異なっているてもよく、水素、ハロゲン又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Aは、酸により脱離可能な保護基を表し、そしてR<sub>1</sub>及びZは、それぞれ、前記定義に同じである。前式(III)の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有して酸発

生剤から生じる酸により脱離する保護基と、アルカリ可

溶なカルボン酸基とを組み合わせ含ませた例である。

レジストの構造中に酸性の基が存在するので、露光後の露光部のアルカリ現像液への溶け出しがスムーズになる。また、その酸性基の含有量をコントロールすれば、現在標準化されているアルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)でも現像可能である。この場合、カルボン酸を含むユニットのレジスト中の含有量は、50モル%未満あるいは5モル%以上であるのが望ましい。

【0037】また、前式(IV)の構造単位は、アダマンタンやノルボルナンなどの脂環式骨格を有して酸発

生剤から生じる酸により脱離する保護基、同じく酸により脱離するけれども通常の保護基(但し、波長193nmのArFエキシマレーザを用いたリソグラフィを意図しているような場合には、保護基中に芳香族環が含まれないことが好ましい)、そしてアルカリ可溶なカルボン酸基を組み合わせ含ませた例である。このようなレジスト構造では、脱離が起こらない場合でも、レジストがアルカリに溶解可能であるので、露光後の露光部のアルカ

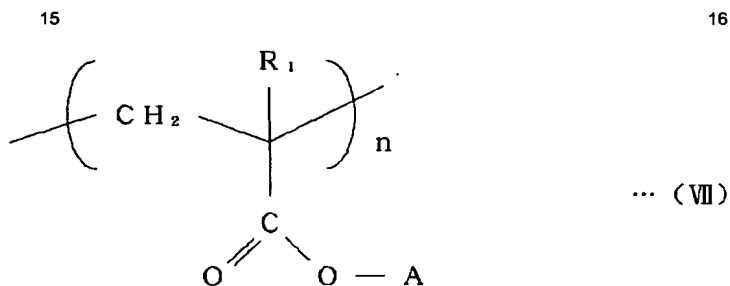
リ現像液への溶け出しがスムーズになるという効果がある。

【0038】ところで、前記した次式(III)又は(IV)中の置換基Rは、メチル基、エチル基、それらのハロゲン化(塩素化、臭素化等)物などであることができる。また、酸により脱離可能な保護基Aは、通常の保護基、例えば、3級炭素基、例えば、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、あるいはβ-オキシケトン基、例えば3-オキシシクロヘキシル基、メバロニックラクトン基などを挙げることができる。また、Zにより完成される脂環式炭化水素基は、好ましくは、先に一般式で示したような、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、パーヒドロアントラセン及びその誘導体、パーヒドロナフタレン及びその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン及びその誘導体、ビシクロヘキサン及びその誘導体、スピロ[4.4]ノナン及びその誘導体、スピロ[4.5]デカン及びその誘導体などである。

【0039】特にアルカリ可溶性基がカルボン酸である場合を参照して本発明において有用である酸感応性重合体又は共重合体をさらに具体的に説明すると、次の通りである。酸感応性重合体は、好ましくは、次式(VII)により表されるメタ(アクリレート)重合体である。

【0040】

【化12】



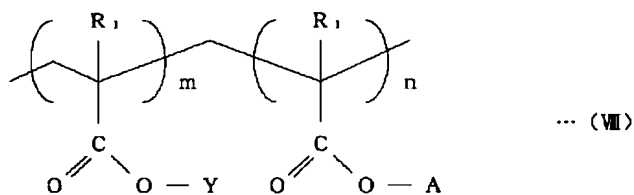
【0041】上式において、 $\text{R}_1$  は、プロトン（水素）、ハロゲン、置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基、メチロール基などを表し、 $\text{A}$  は、前式 (I) の部分に相当し、例えば、保護基、好ましくはエステル結合位置が環構造の一部であり、かつエチル基より大きいアルキル基で置換された脂環式炭化水素基、好ましくはアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ〔5. 2. 1. 0〕デ

カンなどを含む基を表し、そして  $n$  は任意の正の整数を表す。

【0042】また、酸感応性共重合体は、好ましくは、次式 (VIII) 及び (IX) により表されるメタ（アクリレート）共重合体である。なお、メタ（アクリレート）三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

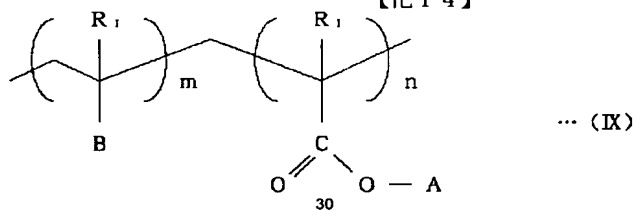
【0043】

【化13】



【0044】

【化14】



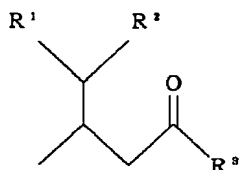
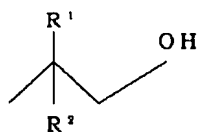
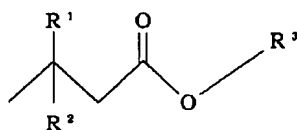
【0045】上式において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{A}$  及び  $n$  は、それぞれ、前記定義に同じであり、 $\text{Y}$  は、任意の置換基、好ましくは、例えば、アルキル基、例えば  $t$ -ブチル基など、エーテル基、例えばフェノキシ基など、脂環式基、例えばアダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、

トリシクロ〔5. 2. 1. 0〕デカンなど、あるいは次式の基：

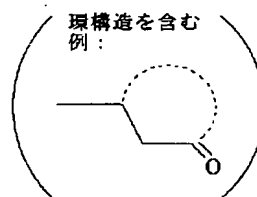
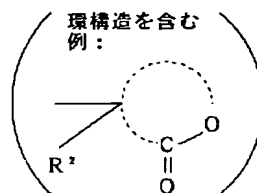
【0046】

【化15】

17



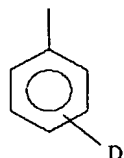
18



【0047】などを表し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素、置換もしくは非置換のアルキル基又はアルキレン基、例えばメチル基、エチル基、メチレン基など、その他を表し、そしてBは、任意の置換基、好ましくは、例えば、カルボキシル基、あるいは次式の基：

【0048】

【化16】



D:  $-OR^4$ 、 $-COOR^4$  又は  $-OCO-R^4$

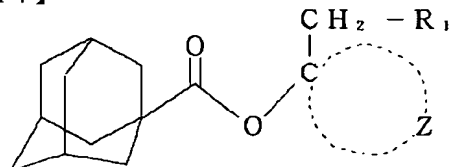
【0049】などを表し、式中、置換基D中の $R^4$ は、水素又は置換もしくは非置換のアルキル基、例えばメチル基あるいはエチル基であり、そしてm及びnは、それぞれ、任意の正の整数を表す。前記した酸感応性重合体又は共重合体は、必要に応じて、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を追加的に含有していてもよい。

【0050】さらにまた、本発明の実施に当たっては、上記したような酸感応性重合体又は共重合体に代えて、重合せしめられていない低分子の化合物（本願明細書では、特に、「非重合化合物」と呼ぶ）を同一の目的に使用することができる。ここで用いられる非重合化合物は、前記した通り、保護されたアルカリ可溶性基が酸により脱離してアルカリ可溶性となる酸感応性化合物であり、その分子中に前式（I）で表される部分を含有する保護されたアルカリ可溶性基を有しかつ記載の挙動を呈する限りにおいて特に限定されるものではない。一般的には、かかる非重合化合物は、脂環式の環骨格、ベンゼン環等の芳香族環の環骨格、アルキル骨格等を有してい

て、それらの骨格の一部が前式（I）で表される部分を含有する基で置換されているものである。好ましい非重合化合物の例を一般式で示すと、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、次のような化合物を包含する。なお、下式において、 $R_1$  及びZは、それぞれ、前記した定義に同じである。

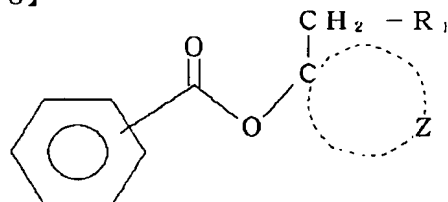
【0051】

【化17】



【0052】

【化18】



【0053】また、これらの非重合化合物は、必要に応じて、前式（I）で表される部分を含有する基に加えて、その他の、その保護基が酸により脱離してカルボン酸等を生じるユニット、例えば、t-ブチルエステル、t-アミルエステル、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルエステル等の3級炭素エステル、テトラヒドロピラニルエステル等のアセタールからなるエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル等の $\beta$ -オキシケトンからなるエステル、その他を有していてもよい。

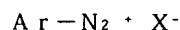
【0054】これらの非重合化合物は、それらの単独で

19

は所期のレジスト特性を奏することができないので、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体を併用することが必要である。ここで使用することのできるアルカリ可溶性の重合体又は共重合体は、以下に記載するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を包含する。なお、非重合化合物とアルカリ可溶性重合体又は共重合体の混合比は、使用する化合物等の特性、所望とするレジスト特性、その他のファクターに応じて広い範囲で変更することができる。

【0055】また、本発明の化学増幅型レジストにおいて上記したような酸感応性重合体又は共重合体あるいは非重合化合物と組み合わせて用いられる酸発生剤は、レジストの化学において一般的に用いられている酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザー光などの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な酸発生剤は、以下に列挙するものに限定されないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるジアゾニウム塩：

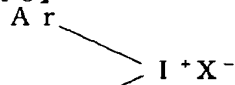


(上式において、Arは、置換もしくは非置換の芳香族基、例えばフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてXは、ハロゲン、例えばCl、Br、IあるいはF、BF<sub>4</sub>、BF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、ClO<sub>4</sub>又は有機スルホン酸アニオンなどを表す)。

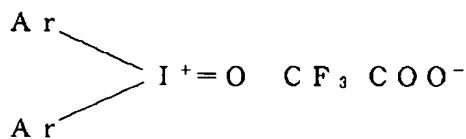
(2) 次式により表されるヨードニウム塩：

【0056】

【化19】



又は



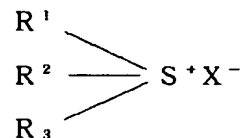
【0057】(上式において、Ar及びXは、前記定義に同じである)。

(3) 次式により表されるスルホニウム塩：

【0058】

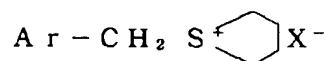
20

【化20】



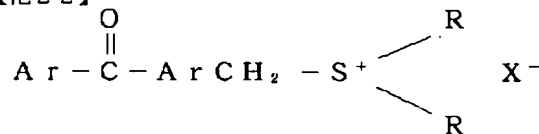
【0059】

【化21】



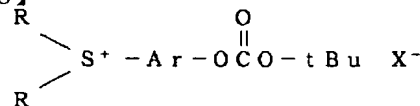
【0060】

【化22】



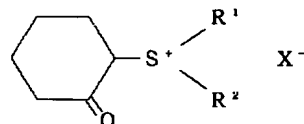
【0061】

【化23】



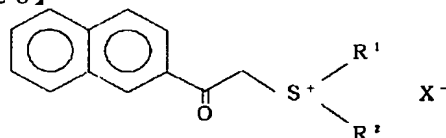
【0062】

【化24】



【0063】

【化25】



【0064】(上式において、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Ar及びXは、それぞれ、前記定義に同じであり、例えば、Rはメチル基などであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はフェニル基などであり、そしてtBuは、t-ブチル基である)。

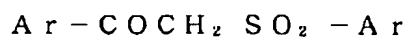
(4) 次式により表されるスルホン酸エステル：

【0065】

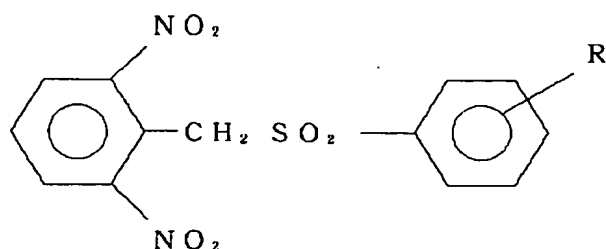
【化26】



21



又は

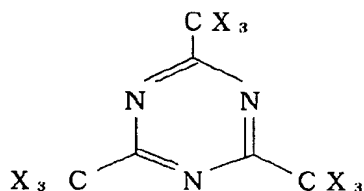


【0066】（上式において、Ar及びRは、前記定義に同じである）。

（5）次式により表されるオキサゾール誘導体：

【0067】

【化27】

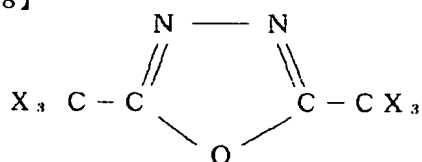


【0068】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、-CX<sub>3</sub>基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（6）次式により表されるs-トリアジン誘導体：

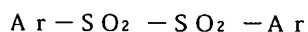
【0069】

【化28】



【0070】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、-CX<sub>3</sub>基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（7）次式により表されるジスルホン誘導体：



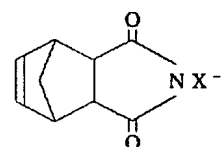
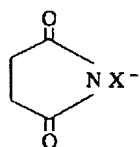
（上式において、Arは前記定義に同じである）。

（8）次式により表されるイミド化合物：

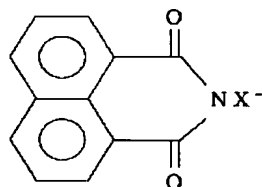
【0071】

【化29】

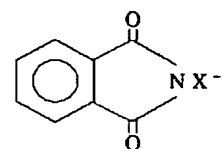
22



20



又は



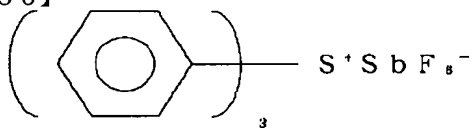
【0072】（上式において、Xは前記定義に同じである）。

（9）その他、例えばオキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなど。これらの酸発生剤は、さらに具体的にいくつかの例を示すと、次のような化合物である。トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート：

30

【0073】

【化30】

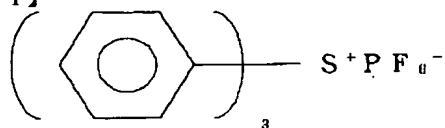


【0074】トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート：

40

【0075】

【化31】

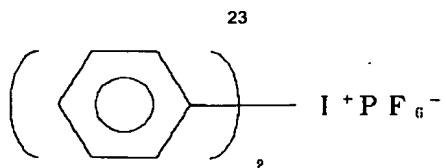


【0076】ジフェニルアイオードヘキサフルオロホスフェート：

【0077】

【化32】

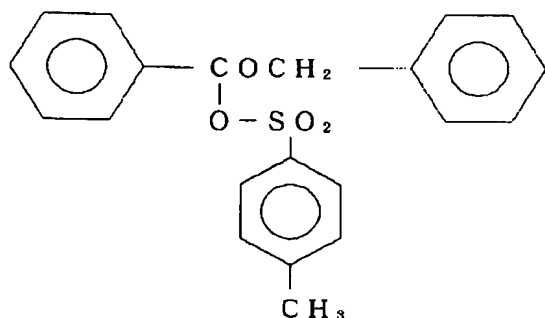
50



【0078】ベンゾイントシレート：

【0079】

【化33】

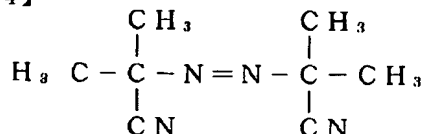


【0080】本発明を実施するに当って、上記したような酸感応性化合物と酸発生剤とから化学増幅型レジストを調製する。かかるレジストの調製は、レジストの化学において一般的に行われている技法を使用して、レジスト溶液の形で調製することができる。例えば、レジストを構成する酸感応性化合物が上記したような重合体又は共重合体である場合、その重合体又は共重合体を形成するための選ばれた単量体を適当な重合開始剤の存在において重合せしめ、次いで、得られた重合体又は共重合体の溶液に酸発生剤を添加してレジスト溶液とすることができる。ここで、使用する重合条件及び重合開始剤は、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、適当な重合開始剤の一例として、次のようなものを挙げることができる。

AIBN（アゾイソブチロニトリル）：

【0081】

【化34】

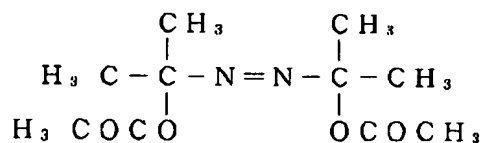


【0082】MAIB（ジメチル-2，2-アゾイソブチレート）：

【0083】

【化35】

24



【0084】化学増幅型レジストの調製において、酸感応性化合物に添加する酸発生剤の量は、広い範囲にわたって変更することができ、一般には約1～30重量%の範囲、好ましくは約1～15重量%の範囲である。また、そのようなレジストの溶液の調製に用いる溶媒は、レジストの種類、塗布条件、その他のファクタに応じていろいろに変更し得るというものの、好ましくは、例えばシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチルなどの有機溶媒である。

【0085】本発明によるレジストパターンの形成方法は、任意のいろいろな工程を経て実施することができるというものの、好ましくは、次のようにして実施することができる。最初に、上記のようにして調製した化学増幅型レジストの溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板等の半導体基板、基板上に形成された各種の層膜、例えば酸化膜、ポリシリコン層、窒化膜、アルミニウム配線などをあげることができる。これらの基板は、すでに回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0086】レジスト溶液の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクターに応じて広く変更し得るというものの、通常約0.3～2.0μmの範囲である。次いで、好ましくは、放射線を選択的に露光する前に、上記工程で形成されたレジスト膜を約60～150℃、好ましくは約60～100℃の温度で約60～180秒間にわたってプリバークする。このプリバークには、例えばホットプレートのような加熱手段を用いることができる。

【0087】また、もしもレジスト膜の上にさらにトップコート膜（保護膜）を施すような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布し、100℃前後の温度でベーキングを行うことによって、トップコート膜とすることができる。レジスト膜の形成及びプリバーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で放射線に選択露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、

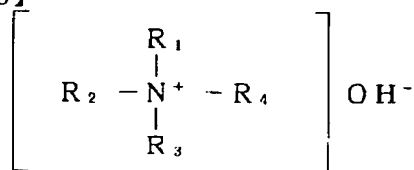
X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジスト膜に含まれる酸発生剤から酸が発生せしめられる。

【0088】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～150℃、好ましくは約100～150℃である。なお、トップコート膜を併用している場合には、この露光後ベークの後であって現像の前、例えば有機溶剤によってそれを剥離除去する。

【0089】露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を常法に従って液体現像する。ここで使用する現像液は、この技術分野で一般的に用いられている現像液のなかから、適当なものを任意に選択することができる。とりわけ好ましい現像液は、現像剤としての、次式のアンモニウム化合物：

【0090】

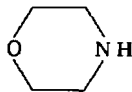
【化36】



【0091】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ、同一もしくは異なっているとしてもよく、1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基を表す）、次式のモルフォリン化合物：

【0092】

【化37】



【0093】又はその混合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液である。現像剤としてのアンモニウム化合物の好ましい例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロキシド（TEAH）、テトラプロピルアンモニウムハイドロキシド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムハイドロキシド（TBAH）、などを包含する。

【0094】これらの現像剤を水に溶解するかもしくは、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアル

コール等のアルコールに溶解して現像液となす。溶解する現像剤の濃度は、広く変更することができるけれども、一般的に約0.1～15重量%の範囲、好ましくは約0.1～10重量%の範囲である。現像時間は、これも特に限定されるわけではないけれども、一般的に約1～5分間の範囲、好ましくは約1～3分間の範囲である。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられて、所望とするレジストパターンを得ることができる。最後に、得られたレジストパターンも常法に従って純水でリンスし、そして乾燥する。

【0095】以上の説明及び下記の実施例から理解されるように、本発明では、化学増幅型レジスト材料として、その構造中に前式（I）により表される、脂環式基を有しかつその環骨格が他原子を1個以上経由してエステル結合している脱保護基を具えた化合物を用いることにより、脂環式炭化水素基に起因する剛直性を低減し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0096】本発明において用いられる脱保護基は、脂環式ユニットと脱保護ユニットとからなる化学増幅型レジストにおいて特に著しい効果を奏することが判明しているけれども、他のレジストの場合においても満足し得る効果を奏することができる。なお、特に顕著な効果を奏するレジストとしては、前記したように、アダマンタン及びその誘導体、ノルボルナン及びその誘導体、トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン及びその誘導体などの脂環式基を含む樹脂を挙げることができる。

【0097】

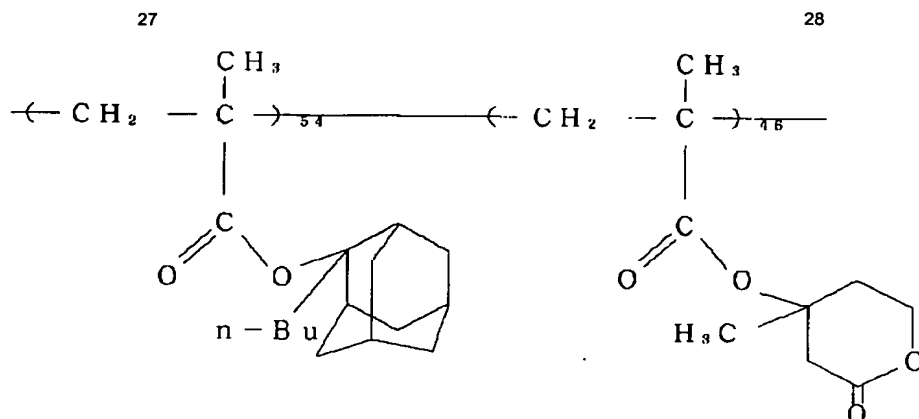
【実施例】次いで、本発明をそのいくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

#### 例1

2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレートとメバロニックラクトンメタクリレートを1：1の割合で重合容器に仕込み、3モル/Lの1，4-ジオキサン溶液とした。この1，4-ジオキサン溶液に重合開始剤、AIBN（アゾイソブチロニトリル）を15モル%の量で添加し、80℃で約9時間にわたって反応させた。反応の完了後、メタノールを沈殿剤として精製を行った。この結果、次式により表される2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体を得られた。

【0098】

【化38】



【0099】得られた共重合体は、組成比 (m:n) が 54:46、重量平均分子量 (Mw) が 7540、そして分散度 (Mw/Mn) が 1.8 であった。

#### 例2

前記例1において調製した2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0100】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレ

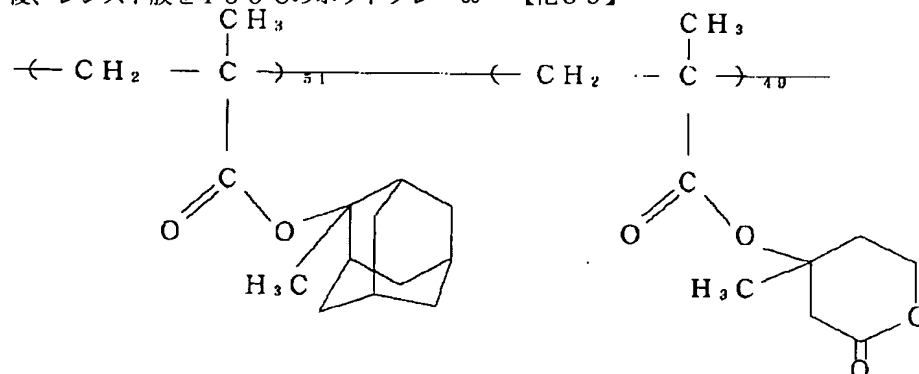
ート上で60秒間ポストベーク (PEB) した。その後、レジスト膜を0.27Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液からなる現像液、東京応化製のNMD-3、で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値 E<sub>th</sub> は 3mJ/cm<sup>2</sup> であり、0.17μmのL&S (ライン・アンド・スペース) パターンが解像できた。

#### 例3 (比較例)

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体 (次式により表される2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体) を使用した。

【0101】

【化39】



【0102】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比 (m:n) が 51:49、重量平均分子量 (Mw) が 8900 である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤 TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃

のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

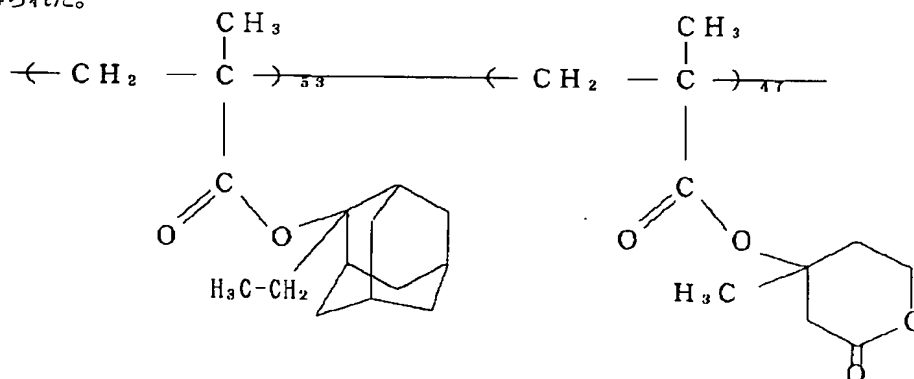
【0103】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パタ

ーンに相当するレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値  $E_{th}$  は  $8 \text{ mJ/cm}^2$  であったが、解像力に乏しく、 $0.20 \mu\text{m}$  の L & S (ライン・アンド・スペース) パターンが倒れて解像できなかった。

#### 例 4

本例では、前記例 2 及び例 3 (比較例) において、置換基の僅かな相違 (ブチル体とメチル体) にもかかわらず、得られるレジストパターンに顕著な相違が現れたので、これについて考察した。

【0104】酸発生剤  $\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$  の添加量を 5 重量% に増量した違いを除いて前記例 2 及び例 3 に記載の手法を繰り返し、膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。得られたレジスト膜を A r F エキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$ ) で波長  $193 \text{ nm}$  の A r F レーザ光のパターンに選択露光した。露光エネルギーは、レジスト膜の露光量依存性を評価するため、図 1 に示すようにいろいろに変更した。露光の完了後、レジスト膜を  $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 60 秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製の NM D-3 で 60 秒間現像し、さらに純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当するレジストパターンが得られた。



【0107】2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体に酸発生剤  $\text{TPSSO}_3\text{CF}_3$  を共重合体の 2 重量% の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が 14 重量% であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液を HMD S で前処理したシリコン基板上にスピンコートし、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 60 秒間プリベークした。膜厚  $0.4 \mu\text{m}$  のレジスト膜が得られた。

【0108】次いで、得られたレジスト膜を A r F エキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、 $\text{NA}=0.55$ ) で波長  $193 \text{ nm}$  の A r F レーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を  $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 60 秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製の NM D-3 で 60 秒間現像し、さらに

【0105】得られたレジストパターンのそれぞれをカルボン酸生成の露光量依存性を評価するために赤外スペクトル分析に供したところ、図 1 にプロットしたような赤外吸収スペクトル図が得られた。図示されるように、露光量が増加するにつれて  $-\text{COOH}$  のピークも増大し、露光量がある程度まで増加したところで飽和状態となっている。しかし、ピークの立ち上がりは、ブチル体 (例 2、本発明例) のほうがメチル体 (例 3、比較例) に比較して急峻である。このような結果から考察するに、ブチル体のほうがカルボン酸脱離のコントラストが高くなっているため、感度の向上、露光マージンの向上、環境耐性の向上などの効果が導かれるのである。

#### 例 5

前記例 2 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例 1 に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比 ( $m:n$ ) が 5:3、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 9200、そして分散度 ( $M_w/M_n$ ) が 2.0 である 2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート-メバロニックラクトンメタクリレート共重合体を使用した。

【0106】

【化 40】

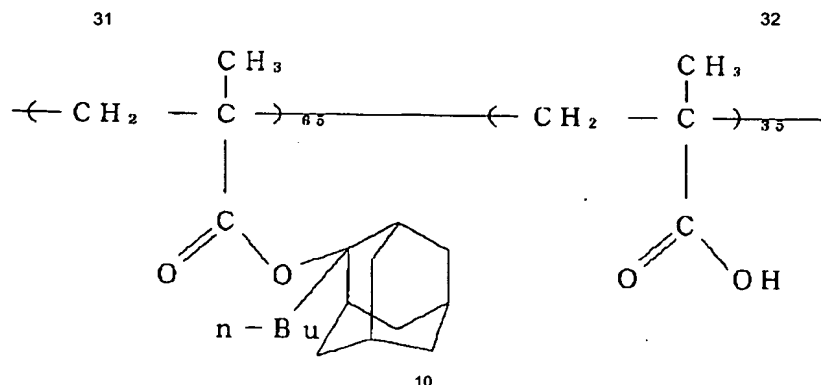
純水で 30 秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値  $E_{th}$  は  $4 \text{ mJ/cm}^2$  であり、 $0.18 \mu\text{m}$  の L & S (ライン・アンド・スペース) パターンが解像できた。

#### 例 6

前記例 2 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例 1 に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比 ( $m:n$ ) が 6:5、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 3900、そして分散度 ( $M_w/M_n$ ) が 2.5 である 2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を使用した。

【0109】

【化 41】



【0110】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリバークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0111】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を130℃のホットプレート上で60秒間ポストバークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の20倍希釈液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用い

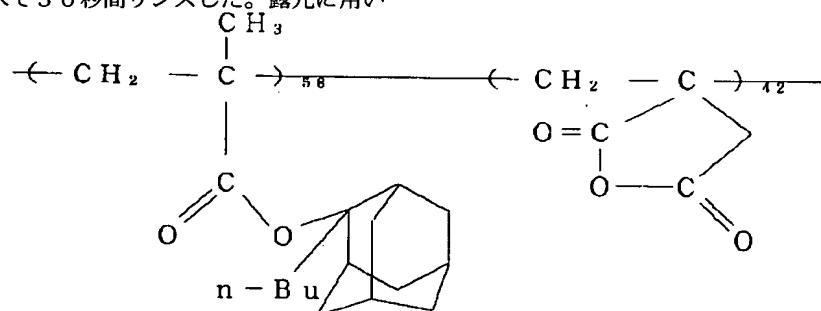
たレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は2mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.17μmのL&S（ライン・アンド・スペース）パターンが解像できた。

#### 例7

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比（m:n）が58:42、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が6500、そして分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1.8である2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体を使用した。

【0112】

【化42】



【0113】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリバークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0114】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置（ニコン社製、NA=0.55）で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストバークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像し、さらに

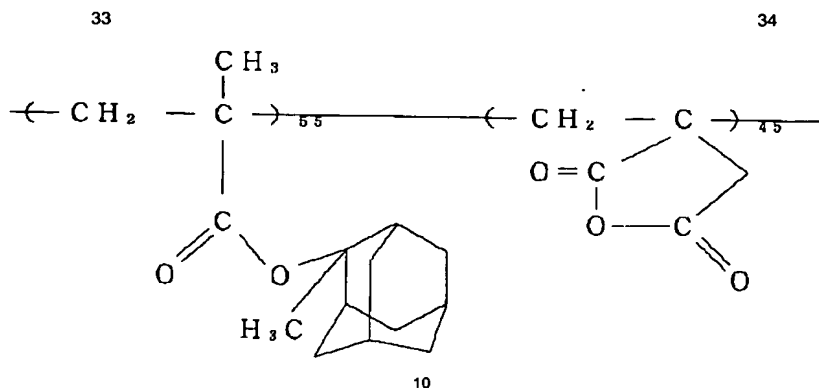
純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は5mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.20μmのL&S（ライン・アンド・スペース）パターンが解像できた。

#### 例8（比較例）

前記例7に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体（次式により表される2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体）を使用した。

【0115】

【化43】



【0116】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比(m:n)が55:45、重量平均分子量(Mw)が8500、そして分散度(Mw/Mn)が1.9である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-無水イタコン酸共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間ブリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0117】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3で60秒間現像したところ、シリコン基板上のレジスト膜が現像液によって溶解除去されてしまい、レジストパターンを形成するに至らなかった。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>

は15mJ/cm<sup>2</sup>であり、かなりの低感度であった。

#### 例9

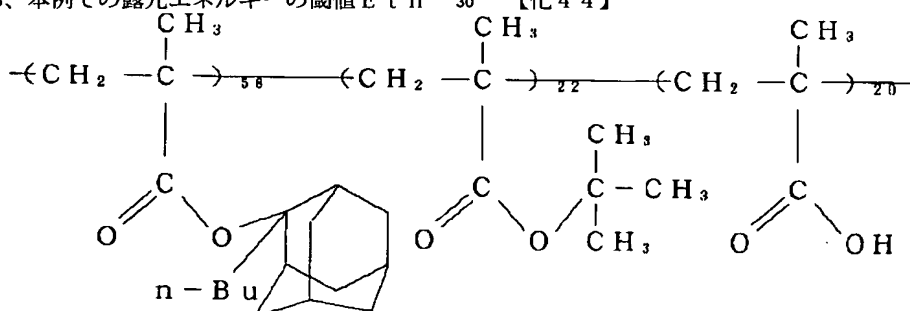
前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、現像液として、東京応化製のNMD-3に代えて、0.27Nのテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)水溶液からなる現像液を使用した。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は5mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.16μmのL&S(ライン・アンド・スペース)パターンが解像できた。

#### 例10

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、前記例1に記載の手法に従って調製したものであって、次式により表され、組成比(1:m:n)が58:22:20、重量平均分子量(Mw)が12000、そして分散度(Mw/Mn)が2.6である2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体を使用した。

【0118】

【化44】



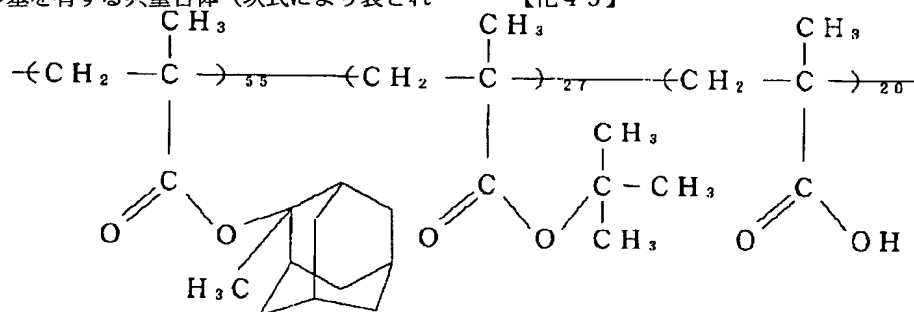
【0119】2-ブチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間ブリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0120】次いで、得られたレジスト膜をArFエキ

シマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の10倍希釈液で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は3mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.18μmのL&S(ライン・アンド・スペース)パターンが解像できた。

## 例11 (比較例)

前記例10に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、レジストとして、アダマンチル環の2-位置に結合したブチル基を有する共重合体に代えて、同位置にメチル基を有する共重合体(次式により表され



【0122】前記例1に記載の手法に従って調製したものであり、組成比(1:m:n)が55:27:20、重量平均分子量(Mw)が16000、そして分散度(Mw/Mn)が1.6である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体に酸発生剤TPSSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>を共重合体の2重量%の量で添加し、さらにシクロヘキサノンに溶解した。共重合体の含有量が14重量%であるレジスト溶液が得られた。得られたレジスト溶液をHMDSで前処理したシリコン基板上にスピコートし、100℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0123】次いで、得られたレジスト膜をArFエキシマレーザ露光装置(ニコン社製、NA=0.55)で波長193nmのArFレーザ光のパターンに選択露光した。露光の完了後、レジスト膜を100℃のホットプレート上で60秒間ポストベークした。その後、レジスト膜を東京応化製のNMD-3の10倍希釈液で60秒間現像した。露光に用いたレーザ光パターンに相当するレジストパターンが得られた。なお、本例での露光エネルギーの閾値E<sub>th</sub>は4mJ/cm<sup>2</sup>であったが、解像力に乏

る2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート-t-ブチルメタクリレート-メタクリル酸三元共重合体)を使用した。

【0121】

【化45】

しく、0.19μm以下のL&S(ライン・アンド・スペース)パターンではパターンの倒れや折れが目立った。

【0124】

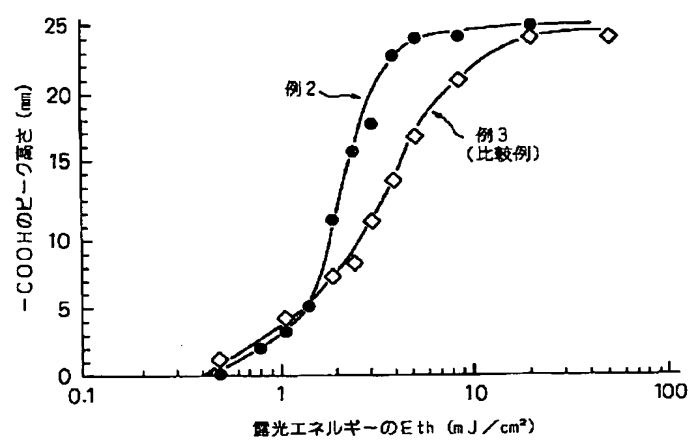
【発明の効果】本発明によれば、前式(1)により表される部分を有する化学増幅型レジストを使用することにより、ArFリソグラフィに要求される高感度(5mJ/cm<sup>2</sup>以下)と安定したパターンニング特性を得ることができる。本発明によれば、その他の効果も得ることができる。例えば、かかるレジストと組み合わせて特定のアンモニウム化合物又はモルフォリン化合物の水溶液又はアルコール溶液を現像液として使用することにより、レジスト樹脂とのなじみやすさ、溶解度をコントロールして、現像時に発生するストレスを緩和することにより、レジストパターンの剥離やクラックの発生を低減することができる。さらに、露光マージンが広くなり、安定した微細レジストパターンを形成することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の化学増幅型レジストの露光量依存性を示した赤外吸収スペクトル図である。



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R